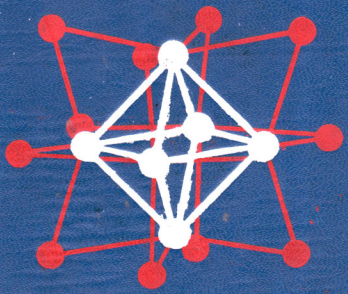
C. MACAROVICI

CHIMIE ANORGANICĂ

METALE

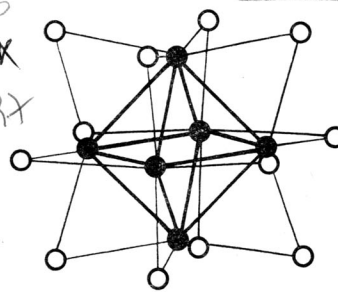


MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
UNIVERSITATEA BABEȘ–BOLYAI CLUJ
Prof. dr. docent Const. Gh. MACAROVICI

CHIMIE ANORGANICĂ

METALE

S. I.
BIBLIOTECA ... BOLI
92
5
258.181 K
60 97



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI

Redactor: I. BĂNĂȚEANU
Tehnoredactor: ANA ȚIMPĂU
Grafician: AL. ANDREI

PREFAŢĂ

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice şi rolul jucat de chimie în dezvoltarea altor domenii de activitate (agricultură, medicină, minerit, industria construcţiilor, a construcţiei de maşini, electrotehnică, energetică etc), cere cadre cît mai bine pregătite, la curent cu noile cuceriri ştiinţifice în continuu progres.

În atingerea acestui scop, se impune cu necesitate familiarizarea viitorului chimist cu cele mai generale legi ale chimiei, cu cunoaşterea structurii şi proprietăţilor substanţelor chimice întîlnite în procesul de producţie, de cercetare sau de predarea noilor cunoştinţe elevilor şi studenţilor.

În ultimele 3—4 decenii s-a realizat un progres remarcabil privind determinarea structurii atomilor şi moleculelor, teoriile noi asupra legăturii chimice, precum şi ale metodelor de cercetare fizico-chimice. Toate aceste cunoştinţe au permis înţelegerea a numeroase proprietăţi ale materiei, a lămurit legătura logică ce există în sistematica şi clasificarea chimică.

Trebuie observat că, diferitele ramuri ale chimiei care se studiază, din necesitate didactică în mod separat, de fapt ele se întrepătrund şi constituie un întreg, o ştiinţă a chimiei — avînd la bază aceleaşi legi dezvoltate în teoriile chimice moderne.

Dezvoltarea producţiei şi tehnicii moderne în domeniile energiei nucleare, ale vehiculelor aeriene şi navelor cosmice, ale electrotehnicii şi electronicei etc, se poate realiza numai printr-o mai bună conoaştere a proprietăţilor elementelor chimice şi combinaţiilor lor în general şi a elementelor rare sau în urme şi obţinerea lor de înaltă puritate, în special, permiţînd extinderea posibilităţilor de întrebuinţarea lor tehnică.

În prima parte a cărţii, se tratează mai întîi locul elementelor metalice în sistemul periodic, structura metalică, micro — şi macrostructura cristalină, aliajele, conductori, semiconductori, izolatori, principiile metodelor generale de obţinere şi de purificare a metalelor, proprietăţile lor fizice şi chimice; cîteva clase de substanţe tratate în general (hidruri, boruri, carburi, nitruri, oxizi, halogenuri) şi în mod deosebit combinaţiile complexe anorganice privind clasificarea, structura şi proprietăţile etc, pe baza teoriilor moderne asupra legăturii chimice (teoriile legăturii de valenţă, a cîmpului cristalin, a cîmpului liganzilor şi a orbitalilor moleculari).

În partea a doua a cărţii, se descriu elementele metalice şi combinaţiile lor în ordinea aşezării lor în sistemul periodic: elementele metalice cu electron distinctiv într-un orbital s *sau* p, *urmate de elementele tranziţionale cu electron distinctiv într-un orbital* d, *şi apoi lantanidele şi actinidele cu electron distinctiv într-un orbital* f. *Se dau caracterele generale a elementelor din fiecare grupă pe baza structurii electronice; se menţionează foarte scurt istoricul privind descoperirea lor, principiile de preparare şi apoi se tratează comparativ în grupă diferitele clasele de combinaţii, subliniind proprietăţile şi utilizarea lor.*

Consider că cele cuprinse în cartea de faţă constituie cunoştinţele de bază de chimie anorganică necesare pentru orice specializare ulterioară. Deşi această carte a fost scrisă în primul rînd pentru uzul studenţilor, totuşi ea poate servi, tot aşa de bine, şi absolvenţilor mai vechi pentru reîmprospătarea şi completarea cunoştinţelor (reciclare).

Voi fi recunoscător tuturor cititorilor care vor binevoi a-mi comunica observaţiile lor asupra cuprinsului şi modului de tratare a materialului prezentat.

AUTORUL

CUPRINS

Cap. 1. NOȚIUNI PRIVIND STRUCTURA METALICĂ 11

1.1. Sistematizarea elementelor și locul elementelor metalice în sistemul periodic 11

1.2. Starea metalică — legătura metalică 13

1.3. Conductori, izolatori, semiconductori. 22

1.3.1. Conductori. . . . 22

1.3.2. Izolatori. 23

1.3.3. Semiconductori . 23

1.4. Starea cristalină a metalelor. Rețele structurale 26

1.4.1. Structura policristalină. Monocristale. 28

Cap. 2. OBȚINEREA METALELOR

2.1. Generalități 31

2.2. Concentrația minereurilor 32

2.3. Metode de obținerea metalelor 34

2.3.1. Descompunerea termică 35

2.3.2. Reducerea. . . . 36

2.3.3. Electroliza. . . . 38

2.4. Separarea și purificarea metalelor 38

2.4.1. Procedeul de amalgamare 38

2.4.2. Procedeul cu schimbători de ioni . . . 38

2.4.3. Extracția cu dizolvanți 39

2.5. Obținerea metalelor extrapure 39

2.5.1. Procedeu prin disproporționare. . . 40

2.5.2. Topirea zonară. . 41

Cap. 3. PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE METALELOR 42

3.1. Generalități 42

3.2. Proprietăți mecanice . 47

3.3. Proprietăți fizice ale metalelor 49

3.4. Proprietăți magnetice . 54

3.4.1. Paramagnetism. . 57

3.4.2. Feromagnetism. . 58

3.4.3. Ferimagnetism . . 59

3.4.4. Antiferomagnetism 59

3.4.5. Metamagnetism. . 59

Cap. 4. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI CHIMICE ALE METALELOR

4.1. Observații generale. . . 61

4.1.1. Metalele propriuzise. 61

4.1.2. Metalele tranziționale 61

4.2. Potențialul electrochimic Seria tensiunilor 69

4.3. Coroziunea metalelor. . 69

4.3.1. Coroziunea chimică 69

4.3.2. Coroziunea electrochimică. . . . 71

4.3.3. Pasivitatea metalelor. 72

4.4. Protecția contra coroziunii. 73

4.4.1. Acoperirea suprafeței 74

4.4.1.1. Galvanizare . 74

4.4.1.2. Pulverizare . 74

4.4.1.3. Cufundare în metal topit . 74

4.4.1.4. Placare . . . 74

4.4.1.5. Procedee chimice . . 74

Cap. 5. ALIAJE 76

5.1. Generalități 76

5.1.1. Analiza termică . 76

5.1.1.1. Cazul unui metal pur. . 78

5.1.1.2. Cazul unui aliaj din două metale . . . 78
5.1.1.3. Două metale solubile reciproc 79
5.1.1.4. Legea fazelor 80
5.2. Aliaje din metale parțial solubile în stare solidă. 83
5.3. Aliaje binare cu formare de combinații intermetalice. 83
5.4. Aliaje ternare 86
5.5. Variația proprietăților aliajelor. 88
5.6. Combinații nestoechiometrice — Bertholide . . . 89

Cap. 6. COMBINAȚII ANORGANICE ALE METALELOR. . 92

6.1. Hidruri 92
6.1.1. Hidruri volatile . 92
6.1.2. Hidruri saline sau ionice. 93
6.1.3. Hidruri anionice sau complexe . . 94
6.1.4. Hidruri de inserție 95
6.2. Boruri metalice 96
6.3. Carburi metalice. . . . 98
6.3.1. Carburi care prin hidroliză dau CH_4 99
6.3.2. Acetiluri — carburi care prin hidroliză dau acetilenă . . 99
6.3.3. Carburi metalice 100
6.3.4. Carburi interstițiale 100
6.4. Nitruri 102
6.4.1. Ionice. 102
6.4.2. Covalente 103
6.4.3. Interstițiale . . . 103
6.5. Oxizii și hidroxizii metalelor 104
6.5.1. Compoziția și structura oxizilor 105
6.5.1.1. Oxizi metalici cu caracter ionic 105
6.5.1.2. Oxizi metalici cu caracter covalent 106
6.5.1.3. Oxizi complecși 106
6.5.1.4. Oxizi cu structuri de lanț 107
6.5.1.5. Oxizi nemetalici covalenți 107
6.5.2. Peroxizi. 109
6.5.3. Superoxizi. . . . 110
6.5.4. Hidroperoxizi . . 110
6.6. Halogenuri metalice . . 111

Cap. 7. COMBINAȚII COORDINATIVE. 115

7.1. Aspecte generale. . . . 115
7.2. Câteva mijloace de investigare ale combinațiilor complexe 118
7.3. Natura și capacitatea de coordinare a liganzilor. . 120
7.4. Clasificarea combinațiilor complexe. 123
7.5. Formularea și nomenclatura combinațiilor complexe 125
7.6. Combinații complexe cu număr de coordinare 6 126
7.6.1. Hexammine . . . 126
7.6.2. Monoacidopentammine 126
7.6.3. Diacidoterammine 127
7.6.4. Triacidotriammine 127
7.6.5. Tetraacidodiammine 128
7.6.6. Pentaacidomonoammine. 128
7.6.7. Hexaacidocomplecși 128
7.7. Combinații complexe cu număr de coordinație 4 128
7.7.1. Tetrammine . . . 128
7.7.2. Acidotriammine . 129
7.7.3. Diacidodiammine. 129
7.7.4. Triacidomonoammine 129
7.7.5. Tetracidocomplecși 129
7.8. Combinații chelate, complecși interni 130
7.9. Combinații complexe polinucleare 132
7.9.1. Amoniacați polinucleari 132
7.9.2. Halogenuri polinucleare. 133
7.9.3. Complecși polinucleari cu radicali acizi organici. . . 134
7.9.4. Izo- și heteropoliacizi. 135

Cap. 8. IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE 138

8.1. Izomerie chimică. . . . 138

8.1.1. Izomerie de hidratare 138
8.1.2. Izomerie de ionizare 139
8.1.3. Izomerie salină . . 139
8.1.4. Izomerie şi polimerie de coordinaţie 140
8.2. Izomerie geometrică (stereoizomerie) 141
8.3. Izomerie optică 144
8.4. Principiul influenţei în „trans" 147
Cap. 9. TEORII PRIVIND LEGĂTURA DE COORDINAŢIE
9.1. Generalităţi 151
9.2. Reprezentări prin polarizare 156
9.3. Reprezentări bazate pe teoria covalenţei . . . 157
9.4. Teoria legăturii de valenţă 160
9.5. Teoria cîmpului cristalin 164
9.5.1. Efectul Jahn—Teller 169
9.5.2. Teoria cîmpului liganzilor 170
9.6. Teoria orbitalilor moleculari 171
9.7. Stabilitatea complecşilor 176
9.8. Starea actuală şi perspectivele combinaţiilor complexe 179
Cap. 10. CARBONILII ŞI DERIVAŢII METALELOR TRANZIŢIONALE 183
10.1. Carbonili metalici . 183
10.2. Nitrozilii metalici . . 187
Cap. 11. COMBINAŢII ORGANOMETALICE 189
11.1. Aspecte generale . . . 189
11.2. Metode de obţinere şi proprietăţi. 191
11.3. Clatraţi şi combinaţii claster 194
I. ELEMENTE METALICE CU ELECTRON DISTINCT ÎN ORBITALUL ns 197
Cap. 12. METALE ALCALINE. . . 198
Generalităţi 198
12.1. Istoric 199
12.2. Stare naturală. . . . 199
12.3. Obţinerea metalelor alcaline 200
12.4. Proprietăţile fizice . . 200
12.5. Proprietăţi chimice. . 202
12.6. Întrebuinţările metalelor alcaline. 205
12.7. Importanţa fiziologică 206
12.8. Combinaţiile metalelor alcaline 206
12.8.1. Hidrurile. . . 206
12.8.2. Halogenuri . . 207
12.8.3. Oxizii 209
12.8.4. Hidroxizii. . . 210
12.8.5. Săruri 211
12.8.6. Complecşi . . . 212
12.8.7. Complecşi organometalici . 214
Cap. 13. METALE ALCALINO PĂMÎNTOASE 216
Generalităţi 216
13.1. Istoric 218
12.2. Stare naturală. . . . 218
13.3. Obţinerea metalelor alcalino-pămîntoase. . 219
13.4. Proprietăţi fizice. . . 220
13.5. Proprietăţi chimice . 221
13.6. Întrebuinţările metalelor alcalino pămîntoase 222
13.7. Importanţa biologică 223
13.8. Combinaţiile metalelor alcalino-pămîntoase. . 223
13.8.1. Halogenuri . . 223
13.8.2. Oxizi şi combinaţii cu oxigen 224
13.8.3. Sulfuri 225
13.8.4. Combinaţii cu azot 226
13.8.5. Combinaţii complexe . . . 226
13.8.6. Combinaţii organometalice . 228
II. ELEMENTE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL np 229
Cap. 14. METALE DIN GRUPA A III-a PRINCIPALĂ . . . 230
Generalităţi 230
14.1. Istoric 231
14.2. Stare naturală. . . . 231
14.3. Obţinerea Al, Ga, In şi Tl 232
14.4. Proprietăţile Al, Ga, In, Tl 233
14.5. Întrebuinţări 235
14.6. Combinaţiile Al, Ga, In, Tl 235
14.6.1. Combinaţii oxigenate 235
14.6.2. Halogenuri . . 237
14.6.3. Alauni 238
14.6.4. Combinaţii complexe. . . 239

14.6.5. Compuşi organometalici . . 241
Cap. 15. METALE DIN GRUPA A IV-a PRINCIPALĂ Ge, Sn, Pb 242
Generalităţi 242
15.1. Istoric 244
15.2. Stare naturală. . . . 244
15.3. Obţinere 244
15.4. Proprietăţi 245
15.5. Întrebuinţări. 246
15.6. Combinaţii 247
15.6.1. Hidruri. . . . 247
15.6.2. Halogenuri . . 247
15.6.3. Oxizi şi săruri ale oxiacizilor 249
15.6.4. Combinaţii cu sulf şi azot 251
15.6.5. Combinaţii complexe. . . 252
15.6.6. Compuşi organometalici . . 253
III. ELEMENTE TRANZIŢIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL $(n-1)\,d$ . . . 255
Cap. 16. METALE DIN SUBGRUPA A III-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Sc, Y, La şi Ac. . . . 256
16.1. Generalităţi 256
16.2. Istoric 257
16.3. Obţinere şi proprietăţi 258
Cap. 17. METALE DIN SUBGRUPA A IV-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC. 261
17.1. Generalităţi 261
17.2. Istoric 263
17.3. Stare naturală. . . . 263
17.4. Prelucrarea minereurilor 264
17.5. Obţinere 266
17.6. Proprietăţi 266
17.7. Întrebuinţări 268
17.8. Combinaţii 268
17.8.1. Halogenuri . . 268
17.8.2. Oxizi şi combinaţii oxigenate 270
17.8.3. Combinaţii complexe 273
17.8.4. Combinaţii organometrice. . 275
Cap. 18. METALE DIN GRUPA A V-a SECUNDARĂ V, Nb Ta. 277
18.1. Generalităţi 277
18.2. Istoric 278
18.3. Stare naturală 278
18.4. Obţinere 278
18.5. Proprietăţi. 279
18.6. Întrebuinţări 280
18.7. Combinaţii 281
18.7.1. Halogenuri . . 281
18.7.2. Oxizi şi săruri ale oxiacizilor 282
18.7.3. Combinaţii complexe . . 283
18.7.4. Compuşi organometalici . . 285
Cap. 19. METALE DIN SUBGRUPA A VI-a SECUNDARĂ Cr, Mo, W 286
19.1. Generalităţi 286
19.2. Istoric 287
19.3. Stare naturală. . . 288
19.4. Obţinere 288
19.5. Proprietăţi şi întrebuinţări. 288
19.6. Combinaţii. 290
19.6.1. Halogenuri . . 290
19.6.2. Oxizi şi alte combinaţii oxigenate 293
19.6.3. Combinaţii complexe. . . 296
19.6.4. Compuşi organometalici . . 298
Cap. 20 METALE DIN SUBGRUPA A VII-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Mn, Tc, Re 299
20.1. Generalităţi 299
20.2. Istoric 300
20.3. Stare naturală. . . . 300
20.4. Obţinere şi proprietăţi 300
20.5. Întrebuinţări 303
20.6. Combinaţii 303
20.6.1. Halogenuri . . 304
20.6.2. Oxizi. 305
20.6.3. Manganaţi, permanganaţi . 307
20.6.4. Combinaţii cu sulf 309
20.6.5. Combinaţii complexe . . 310
20.6.6. Combinaţii organometalice . 312
Cap. 21. METALE DIN GRUPA A VIII-a A SISTEMULUI PERIODIC. 313
21.1. Generalităţi 313
A. Subgrupa fierului Fe, Co, Ni 315

21.2. Istoric 315
21.3. Stare naturală. . . . 316
21.4. Separarea şi proprietăţile metalelor . . . 317
21.5. Combinaţii 322
21.5.1. Halogenuri . . 322
21.5.2. Oxizi şi alte combinaţii oxigenate 322
21.5.3. Sulfuri. . . . 326
21.5.4. Combinaţii complexe . . 327
21.5.5. Combinaţii organometalice . 330
21.6. Importanţa biochimică a Fe. 331
B. Subgrupa metalelor platinice 332
21.1. Stare naturală. . . . 332
21.2. Obţinere. 332
21.3. Proprietăţi 334
21.4. Diada 1 — Combinaţiile Ru şi Os. 336
21.5. Diada 2 — Combinaţiile Rh şi Ir. 338
21.6. Diada 3 — Combinaţiile Pd şi Pt. 341
21.7. Compuşi organometalici 344

Cap. 22. METALE DIN SUBGRUPA I-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Cu, Ag, Au 346
22.1. Generalităţi 346
22.2. Istoric 348
22.3. Stare naturală. . . . 348
22.4. Obţinere 348
22.5. Proprietăţi şi utilizări 350
22.6. Combinaţii. 353
22.6.1. Halogenuri . . 353
22.6.2. Oxizi şi sărurile oxiacizilor. 354
22.6.3. Combinaţii complexe 357
22.6.4. Combinaţii organometalice . . . 358

Cap. 23. METALE DIN SUBGRUPA A II-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Zn, Cd, Hg . 361
23.1. Generalităţi 361
23.2. Istoric 362
23.3. Stare naturală. . . . 362
23.4. Obţinere. 362
23.5. Proprietăţi şi utilizări 363
23.6. Combinaţii ale Zn, Cd, Hg 365
23.6.1. Halogenuri . . 365
23.6.2. Oxizi şi sărurile oxiacizilor. . . 367
23.6.3. Alte combinaţii 368
23.6.4. Compuşi complecşi. 369
23.6.5. Compuşi organometalici . . 369

IV. ELEMENTE METALICE CU ELECTRONI DISTINCTIVI ÎN ORBITALII $(n-2)f$. 371

Cap. 24. LANTANIDELE 372
24.1. Aspecte generale. . . 372
24.2. Proprietăţi magnetice ale ionilor. 375
24.2.1. Culoarea ionilor lantanidelor. 376
24.2.2. Contracţia lantanidelor . . . 377
24.3. Istoric şi răspîndire . 378
24.4. Separarea lantanidelor. 381
24.4.1. Lantanide în stare metalică 382
24.5. Combinaţii. 383
24.5.1. Combinaţiile lantanidelor trivalente. . . . 383
24.5.2. Combinaţiile lantanidelor tetravalente. . . 385
24.5.3. Combinaţiile lantanidelor bivalente. . . . 386
24.6. Utilizări. 387

Cap. 25. ACTINIDE. 389
25.1. Aspecte generale. Structură 389
25.2. Obţinere 392
25.2.1. Obţinere sub formă metalică 396
25.3. Proprietăţi. 396
25.4. Combinaţii. 397
25.4.1. Hidruri. . . . 397
25.4.2. Oxizi. 398
25.4.3. Halogenuri . . 399
Bibliografie. 403

Capitolul 1

NOȚIUNI PRIVIND STRUCTURA METALICĂ

1.1. SISTEMATIZAREA ELEMENTELOR ȘI LOCUL ELEMENTELOR METALICE ÎN SISTEMUL PERIODIC

În dezvoltarea istorică a chimiei au fost remarcate mai întîi analogiile fizice și chimice ce există între elementele chimice. Aceste analogii au sugerat ideea existenței unor „familii" de elemente cu proprietăți apropiate, care au dus la unele încercări de clasificare, pînă cînd D. I. Mendeleev a descoperit o legătură naturală între elemente și a formulat legea periodicității proprietăților care stă la baza clasificării elementelor.

După o primă clasificare, elementele chimice sau corpurile simple se împărțeau în două grupe: *metale* și *metaloizi*, rezultate din concepțiile electrochimice ale lui Berzelius, după care metalele sînt elemente ai căror ioni sînt pozitivi, iar metaloidele, elemente ai căror ioni sînt negativi. Această considerație electrochimică nu este totdeauna valabilă, deoarece unele elemente pot să dea naștere atît la aninoni cît și la cationi. De exemplu, hidrogenul (H^+ și H^-), iodul (J^- în ioduri și J^{3+} în $J(ClO_4)_3$, $J(CH_3COO)_3$, $J_2(SO_4)_3$, $J(PO_4)$ sau telurul (Te^{4+} în $TeCl_4$ și Te^{2-} în telururi).

Pe de altă parte, elementele C sau B par că nu sînt capabile să formeze ioni. Dacă ne referim la ionii complecși oxigenați sau halogenați ai metaloizilor, cum sînt ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiF_6^{2-}, BCl_4^-, formează anioni în care elementele sînt pozitive ca și în cazul ionilor complecși oxigenați sau halogenați ai metalelor: VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$.

Pentru justificarea clasificării elementelor în metale și metaloizi s-a luat în considerare și natura oxizilor lor. În general oxizii reacționează cu apa și rezultă combinații care sînt fie acizi, fie baze. De exemplu:

$$Cl_2O - HClO \qquad K_2O - KOH$$

$$SO_2 - H_2SO_3 \quad \text{și} \quad CaO - Ca(OH)_2$$

deci Cl, S, ... sînt metaloizi, iar K, Ca ... sînt metale. Dar cum se vor putea clasa Zn, Al, As ai căror oxizi (ZnO, Al_2O_3, As_2O_3) sau hidroxizi amfoteri, care prezintă în același timp funcție acidă și funcție bazică? Tot așa se pune întrebarea și pentru elementele care prezintă mai mulți oxizi

în diferite trepte de oxidare (V, Cr, Mn, Mo, W ...) unii cu caracter bazic (CrO, MnO ...) alții cu caracter acid (CrO_3, MoO_3, Mn_2O_7 ...).

Deosebirea dintre cele două feluri de elemente este în mare măsură convențională, folosită în special pentru scopuri didactice. De aceea criteriile de structură sînt mai potrivite pentru a face o deosebire între elementele cu caracter metalic de cele cu caracter nemetalic (metaloidic).

Sensul fizic al existenței periodicității în tabelul elementelor dat de către Mendeleev nu s-a pus în evidență decît după ce s-a lămurit structura atomilor însăși. Legile care dirijează distribuția electronilor în jurul nucleului atomic și modul de aranjare în „straturi" succesive a electronilor creează periodicitatea, care apare în tabloul lui Mendeleev. Periodicitatea proprietăților fizice și chimice este deci consecința periodicității structurii electronice a atomilor elementelor și în special al învelișului electronic exterior.

Sub denumirea de *metal* se înțelege în general o substanță (corp simplu) care în stare solidă se deosebește de celelalte substanțe și posedă o serie de proprietăți comune, diferențiindu-se gradul de la un metal la altul.

Aceste proprietăți ce caracterizează metalele în general sînt:

a. *Luciu caracteristic*, adică o reflectare înaltă a luminii vizibile. Metalele sînt opace chiar în foi foarte subțirii, de unde rezultă că sînt foarte dense, adică au un număr mare de atomi în unitatea de volum.

b. *Ductilitate* înaltă și *maleabilitate*, adică rețeaua cristalină a metalelor nu este rigidă și planurile rețelei sînt capabile să alunece unele peste altele.

c. *Conductibilitatea termică și electrică înalte*, ceea ce arată că deplasarea sarcinilor prin rețeaua cristalină se face ușor. Conductibilitatea electrică descrește pe măsură ce crește temperatura metalului și cînd metalul este topit. Aceasta înseamnă că agitația termică împiedică trecerea curentului electric.

d. *Caracter electropozitiv sau bazic accentuat*, ceea ce presupune că electronii de valență se pot îndepărta ușor de pe atomii metalelor (fenomen numit ionizare).

Dacă privim sistemul periodic și luăm în considerare numai subgrupele principale, atunci elementele metalice sînt situate în partea stîngă și spre partea de jos sub diagonala care ar trece peste elementele B, Si, As, Te, At. Elementele din dreapta și deasupra acestei diagonale sînt metaloizi (nemetale). Dintre elementele situate chiar pe diagonală, B și Si sînt nemetale, iar As, Te și At sînt semimetale, după cum Ge, Sb și Po sînt, probabil, tot semimetale. De aici se vede că nu se poate face o demarcație netă între metale și nemetale. Elementele din subgrupele secundare ale sistemului periodic ca și lantanidele și actinidele au toate caractere metalice.

Dacă ne referim la structura atomilor, ținînd seamă de straturi și substraturi conform principiilor mecanicii cuantice, se constată că elementele în sistemul periodic se mai pot grupa în trei mari clase.

1. *Elementele din subgrupele principale* care au electronul distinctiv fie într-un *orbital s* (subgrupele principale I și II), fie într-un *orbital p* (subgrupele principale III, IV, V, VI, VII și 0 — zero).

2. *Elementele tranziționale* au electronul distinctiv într-un *orbital d* (subgrupele secundare și grupa a VIII-a).

3. *Lantanidele* și *actinidele*, au electronul distinctiv într-un *orbital f*, numite și *elemente de tranziție profundă*.

Privind sistemul periodic forma lungă (tab. 1) și ținînd seamă de cele menționate mai înainte, se pot observa ușor patru regiuni distincte (fig. 1,) cuprinzînd grupele de elemente după electronul distinctiv, din orbitalii periferici *s*, *p*, *d* sau *f* ai atomilor lor.

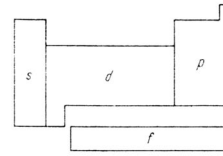


Fig. 1. Regiunile tabelei periodice forma lungă caracterizate prin completare cu electroni ai orbitalilor *s*, *p*, *d* și *f*.

Orbitalii tuturor elementelor sînt repartizați pe nivele de energie din ce în ce mai înalte, caracterizate prin numerele cuantice *n* și *l*. Orbitalii cu același număr cuantic *l* au energiile lor egale sau aproape egale. Orbitalii atomici se ocupă succesiv cu electroni începînd cu nivelele cele mai de jos, cu energie mai mică. Cu cît nivelele sînt mai înalte, adică sînt mai depărtate de nucleu, cu atît energia lor este mai mare. Dar diferențele de energie dintre nivele sînt cu atît mai mici cu cît nivelele sînt mai înalte.

Fiecare element posedă orbitali, ocupați cu electroni ca și elementul precedent din sistemul periodic, avînd însă un electron în plus. Cu cît numărul de ordine (numărul atomic Z) este mai mare, cu atît orbitalii interiori ai atomului ocupați cu electroni, sînt mai comprimați, din cauza atracției mai puternice a sarcinii pozitive mai mari a nucleului. În tabela 2 este redat sistemul periodic întocmit pe baza configurației electronice, a straturilor ocupate cu electroni și în ordinea aproximativă a nivelelor de energie, indicîndu-se și orbitalii în care apare electronul distinctiv.

1.2. STAREA METALICĂ (LEGĂTURA METALICĂ)

Existența la metale a proprietăților menționate sugerează și existența unei legături chimice speciale numită *legătură metalică*.

Într-un corp metalic solid, format din același fel de atomi, nu este verosimilă existența legăturilor ionice. De asemenea, forțele de coeziune în metale sînt cu mult prea mari pentru a fi atribuite forțelor van der Waals. Ar rămîne posibilitatea existenței legăturilor covalente. Dar în structura unui cristal metalic, fiecare atom are 8 sau 12 atomi vecini mai apropiați. Numărul lor este, evident, mult prea mare pentru a se putea lega prin legături covalente normale, formate prin împerecherea a cîte doi electroni, proveniți cîte unul de la doi atomi vecini. Nu rămîne decît existența unei noi forme de legătură, *legătura metalică*.

Asupra naturii legăturii metalice s-au emis mai multe teorii, succesiv îmbunătățite, care, fiecare în parte explică o seamă de proprietăți comune metalelor, dar nu epuizează toate aspectele.

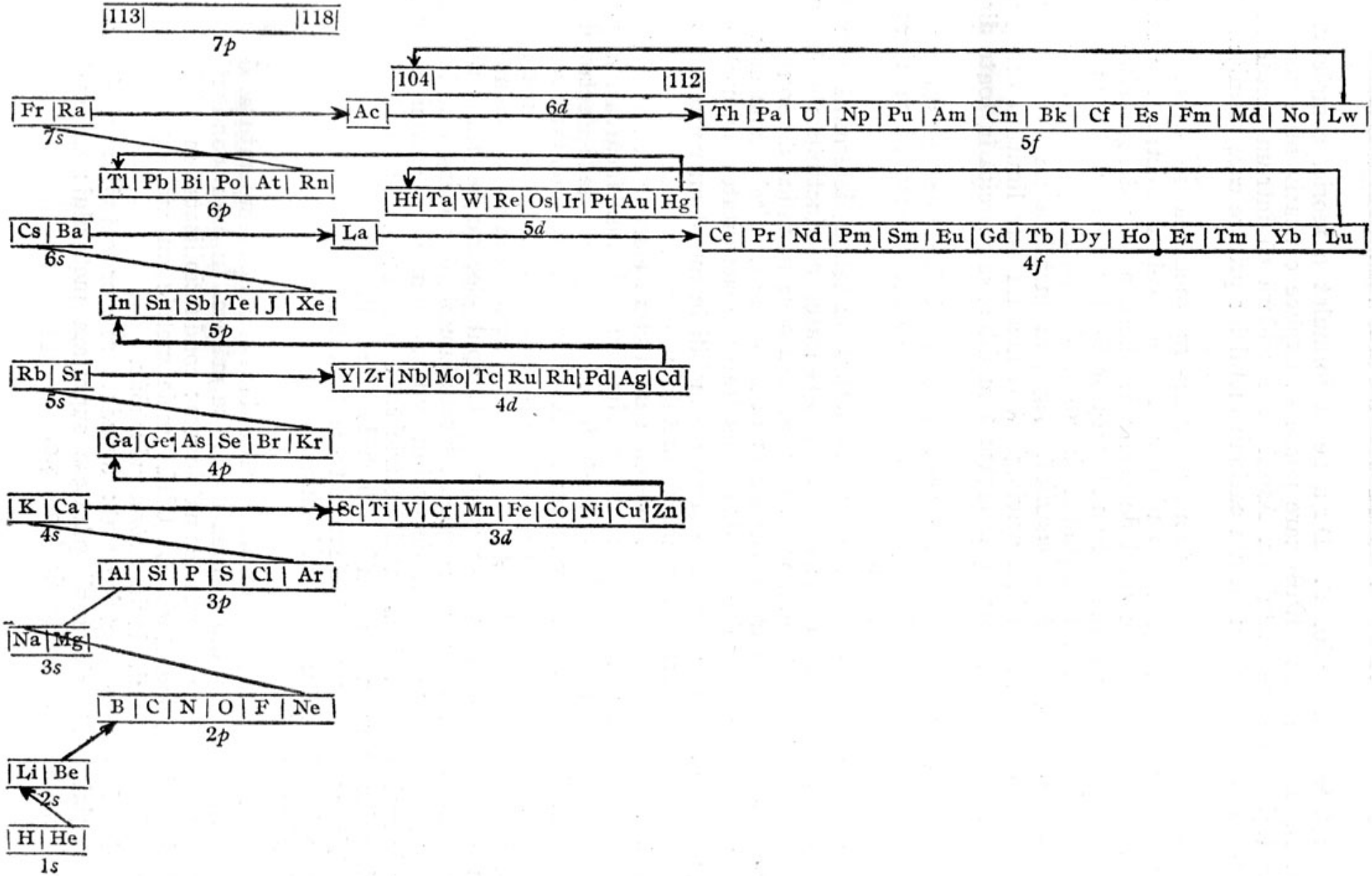
Forma lungă a sistemului periodic al elementelor

Perioade ↓ / Sub-grupe →	I *a*	II *a*	III *b*	IV *b*	V *b*	VI *b*	VII *b*	VIII *b*	I *b*	II *b*	III *a*	IV *a*	V *a*	VI *a*	VII *a*	VIII *a*
1								1 H								2 He
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27Co 28Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru 45Rh 46Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La (58 — 71)	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77Ir 78Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac (90 — 103)													

LANTANIDE	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

ACTINIDE	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100Fm	101 Md	102No	103 Lw

Sistemul periodic întocmit după configurația electronică și aproximativ a nivelelor de energie *Tabela 2.*



Încă în anul 1900, P. Drude a formulat o teorie, completată de H. A. Lorentz (1916) care poate să explice calitativ bine unele proprietăți tipice ale metalelor. Astfel se consideră că într-un metal există o rețea cristalină formată din cationii metalelor printre care se mișcă liber electronii.

După Drude și Lorentz, structura metalică se caracterizează prin aceea că ionii (sau atomii desveliți de învelișul electronic exterior) sînt scufundați într-un fluid de electroni liberi, numit și *„gaz electronic"*. Gazul electronic aparține în comun tuturor ionilor pozitivi din masa metalului considerat. Interacțiunea dintre ionii pozitivi și gazul electronic constituie tocmai *legătura metalică*. Legătura metalică nu este saturată, nu posedă direcție spațială privilegiată și nici nu este limitată din punct de vedere numeric. Forțele de legătură metalică se exercită în toate direcțiile.

Acești electroni nu părăsesc rețeaua metalică deoarece aceasta este înconjurată de o barieră de potențial care respinge electronii ce ajung la suprafața obiectului metalic.

Existența electronilor liberi în structura metalică determină proprietățile comune ale metalelor: luciu, opacitate, conductibilitate termică și electrică. Prezența ionilor pozitivi în structura metalică determină proprietățile specifice, care deosebesc metalele unele de altele, cum sînt densitatea, duritatea, maleabilitatea, tenacitatea, reactivitatea chimică etc.

Existența electronilor liberi și foarte mobili în metal nu permite stabilirea unui cîmp electric în interiorul metalului, ei se deplasează în toate sensurile în mod dezordonat. În prezența unui cîmp electric, ansamblul electronilor se deplasează în sens invers cîmpului (ei fiind încărcați negativ) și se suprapun agitației dezordonate în mod continuu, dacă electronii pot să se deplaseze într-un circuit închis. Această mișcare orientată constituie curentul electric. Dacă se aplică o forță electromotoare la capetele unui conductor metalic, diferența de potențial care rezultă să compenseze imediat prin deplasarea electronilor. Cîmpul electric se transmite prin metal cu o viteză care se apropie de viteza luminii, dar aceasta nu înseamnă că viteza electronilor este de ordinul vitezei luminii. Electronii se mișcă mult mai încet, deși curentul electric trece prin metal, în toată lungimea lui, chiar în momentul cînd se închide circuitul.

Prin metale, curentul electric trece fără transport de substanță, spre deosebire de electroliți, cînd curentul electric este transportat de ioni, odată cu aceștia.

Conductibilitatea electroliților crește dacă se ridică temperatura, deoarece disociația ionică și mobilitatea ionilor se măresc. În cazul conductibilității metalelor, fenomenul este tocmai invers: conductibilitatea metalelor crește cînd scade temperatura. La 0°K, unele metale nu mai opun rezistență trecerii curentului, devin *supraconductibile*.

Alte fenomene electrice sînt: formarea razelor catodice, cînd sub un potențial înalt, electronii părăsesc suprafața metalului; un metal adus la incandescență emite electroni ș.a.

Existența electronilor liberi în metale ar explica și conductibilitatea lor calorică foarte mare. De aici rezultă și legea lui Wiedemann — Frantz, care arată că *la temperatură constantă, raportul dintre conductibilitatea calorică și conductibilitatea electrică este aproximativ constant pentru toate metalele*, deși valorile numerice ale celor două conductibilități variază în limite foarte largi la diferite metale.

Se admitea de asemenea că așa-numitul gaz electronic se mișcă în voie prin rețeaua metalică formată din ionii metalului, în conformitate cu unele principii ale teoriei electromagnetice clasice și ale teoriei cinetice a gazelor. Pe această bază s-a putut deduce matematic legea lui Wiedemann — Frantz și alte fenomene termoelectrice. Dacă se încearcă să se calculeze cu ajutorul teoriei gazului electronic căldura specifică a metalului, apare o dificultate de principiu, și anume: dacă electronii liberi s-ar comporta ca un gaz, căldura atomică a metalului (masa atomică × căldura specifică $\simeq 6{,}4$ — adică $3R = 6$ cal/atom gram, conform legii lui Dulong și Petit) ar trebui să fie mai mare cu o valoare $3/2R$. În realitate regula lui Dulong și Petit se aplică atît conductorilor metalici, cît și izolatorilor care nu posedă electroni liberi (sau dacă există aceștia nu se comportă ca un gaz). Prin urmare electronii nu contribuie la căldura atomică a metalelor. Energia electronilor din metale nu este energie termică ci este de aceeași natură ca și mișcarea electronilor în jurul nucleelor atomilor.

Dificultățile provin și din aceea că, electronii ascultă de legi statistice diferite de cele ale particulelor de tipul atomilor sau moleculelor, iar ionii metalici distribuiți regulat în cristal interacționează cu electronii și modifică proprietățile lor.

În anul 1927, A. Sommerfeld a încercat să rezolve aceste dificultăți plecînd de la faptul că, cea mai mare parte a electronilor de valență ai atomilor dintr-un metal trebuie să posede energii mult superioare energiilor de agitație termică, deoarece toate nivelele inferioare de energie sînt ocupate de un număr limitat de electroni pe care îi pot primi în conformitate cu principiul de exclusiune al lui Pauli.

Numai la temperaturi foarte înalte energia electronilor variază în mod apreciabil cu temperatura și deci numai la temperaturi foarte înalte electronii ar putea să aibă o influență asupra căldurii specifice. Deși acest raționament a constituit un rezultat mulțumitor privind căldura specifică a metalelor, totuși ideile lui Sommerfeld au lăsat deoparte explicarea altor proprietăți importante din punct de vedere structural. Această teorie nu permite un studiu cantitativ al coeziunii metalelor, nu se pot explica diferitele structuri cristaline ale metalelor sau diferențele existente între aceste structuri etc.

Prima încercare de a interpreta caracterul cristalin al metalelor se datorește lui F. Bloch (1929), care dezvoltă teoria lui Sommerfeld ținînd cont de natura ondulatorie a electronilor. Bloch presupune că electronii nu sînt perfect liberi, ci ei sînt supuși influenței cîmpului periodic existent în rețeaua cristalină.

Electronii, care sînt asociați — ca orice particulă — de o undă variabilă după energia lor, se deplasează în cristal unde ionii, distribuiți regulat, compartimentează oarecum periodic cristalul sau blocul de metal considerat. Undele electrice se pot reflecta pe planurile cristaline pentru anumite valori ale energiei electronilor asociați undelor respective. Aceste energii corespund deci unuia sau mai multor intervale sau *benzi de energie* pentru care nici o undă nu este posibilă în metal, ceea ce constituie așa-numitele intervale sau *benzi interzise*. Energiile corespunzînd stărilor posibile ale electronilor în metal sînt grupate de asemenea în *benzi permise* care pot, de exemplu, să fie situate deoparte sau de alta a unei benzi interzise. Prin urmare, într-o bucată compactă de metal, considerată ca o moleculă gigantică, distribuția electronilor este diferită de aceea din atomii liberi.

În atomii liberi, electronii sînt distribuiți într-un număr limitat de nivele de energie sau orbitali, în timp ce într-un metal compact, numai electronii interiori ai atomilor ocupă asemenea nivele. Nivelele exterioare ale tuturor atomilor din bucata de metal se contopesc în *benzi de energie* mai largi (benzile lui B r i l l o u i n). Fiecare bandă de energie este compusă dintr-o multiplicitate de nivele de energie, de exemplu, din toate nivelele 4s sau 3d. Conform principiului lui P a u l i, un nivel de energie determinat nu poate să fie ocupat decît de doi electroni. Nivelul energetic unic al atomului metalic, care se lărgește într-o bandă conținînd atîtea nivele cîți atomi conține cristalul (molecula gigantică, de exemplu *n* nivele, nu poate să conțină mai mult de $2n$ electroni. Ținînd seamă de aceste condiții, se pot reprezenta nivelele de energie la sodiu metalic (fig. 2).

În rețeaua cristalină, nucleele de sodiu sînt situate în spațiu la distanțe egale x, unele de altele. Dacă fiecare atom ar fi singur, cei 11 electroni ai săi s-ar repartiza în jurul nucleului în așa fel ca să adopte configurația: $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^2$, $2p_y^2$, $2p_z^2$, $3s^1$. Prin urmare nu ar fi decît șase nivele, fiecare conținînd cîte doi electroni, afară de ultimul nivel care conține un singur electron (fig. 2, *a*). Se obține astfel un fel de puț în care electronii $1s$, $2s$, $2p$ și $3s$ ocupă etaje succesive de energie.

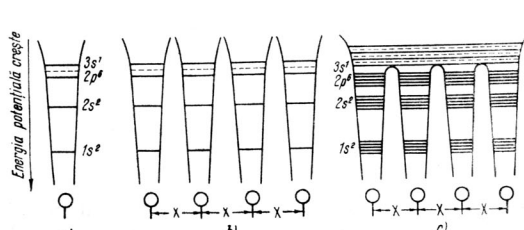


Fig. 2. Nivele de energie în sodiu metalic: *a* — într-un atom izolat; *b* — în *n* atomi alăturați; *c* — într-un cristal, în care nu sînt ocupate toate nivelele benzii 3s.

În cazul unirii atomilor într-un cristal de sodiu, ca urmare a distanței mici la care se găsesc atomii, oscilațiile puțurilor de potențial (fig. 2, *b*) dau posibilitate electronului exterior ($3s^1$), al fiecărui atom, să poată trece mai ușor de la unul la altul, fără să fie necesar să învingă potențialul de ionizare, ca atunci cînd atomul neutru s-ar afla singur.

Apoi, nivelele de energie se multiplică și fiecare orbital atomic formează o bandă a nivelelor de energie corespunzătoare. În benzile profunde, numărul nivelelor este egal cu jumătate din numărul electronilor prezenți, aflîndu-se cîte doi electroni pe fiecare nivel, astfel că toate aceste nivele sînt ocupate.

Dacă se aplică un cîmp electric exterior, el nu poate să deplaseze electronii benzilor profunde, deoarece pentru ca acest cîmp să le impună o deplasare, trebuie să-i aducă la nivele de energie mai ridicate. Or, aceasta este imposibil pentru electronii din interiorul unei benzi ocupate și principiul lui Pauli le interzice să accepte alți electroni. Electronii din partea superioară a unei benzi ocupate, de asemenea nu pot să accepte o energie suplimentară, deoarece nu există nivele libere mai înalte (în aceeași bandă) unde ei s-ar putea așeza. Aceasta este valabil pentru toți electronii situați în partea inferioară a puțului de potențial (fig. 2, *c*), considerînd benzile 1*s*, 2*s* și 2*p*, în cazul cristalului de sodiu.

În banda de energie cea mai înaltă, situația este diferită; aici există n nivele 3*s* cu energii foarte apropiate unele de altele (fig. 2, *c*); aceste n nivele au posibilitatea să conțină $2n$ electroni, în realitate nu sînt însă decît n electroni. Prin urmare banda 3*s* nu este ocupată decît pe jumătate.

În aceste condiții, electronii vecini din această bandă largă sub o excitație extrem de slabă, pot să se deplaseze ușor spre nivelele ocupate din interiorul aceleiași benzi. Mai mult încă, banda cea mai înaltă s-a lărgit suficient pentru a acoperi vîrfurile frontierelor de potențial care delimitează două nuclee vecine. Se vede astfel că electronii pot să se deplaseze cu totul liber în interiorul edificiului cristalin. Prin urmare, trecerea unui curent electric n-ar trebui să întîlnească, de fapt, nici o rezistență.

Totuși, vibrațiile termice ale nucleelor din rețea distrug rezonanța perfectă între nivelele de energie și opun o rezistență mărită la libera circulație a electronilor. Deci rezistența unui conductor electric metalic crește cu temperatura.

O altă cauză, care produce mărirea rezistenței la trecerea curentului, este formarea aliajelor, deoarece prin prezența atomilor unui metal străin se micșorează regularitatea edificiului cristalin a metalului pur.

Pentru elementele metalice, care au mai mulți electroni în stratul exterior, de exemplu, Mg cu $3s^2$, fenomenul se explică prin aceea că banda 3*p* este suficient de prelungită înspre nucleele atomilor, pentru a întrepătrunde partea superioară a benzii 3*s*, creind astfel un număr mare de nivele neocupate și ușor accesibile (fig. 3, *a* și 3, *b*).

În figura 4 sînt schițate nivelele de energie într-un atom al unui element tranzițional din prima serie; în metalul respectiv nivelele de energie înaltă

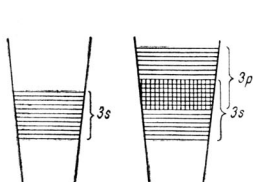


Fig. 3. Conductor cu benzile parțial ocupate (a) sau suprapuse (b).

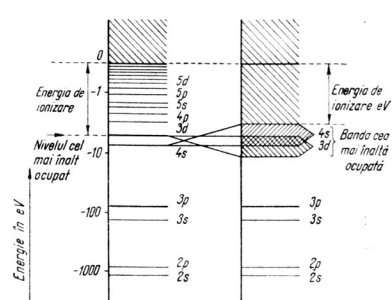


Fig. 4. Nivelele de energie a atomului de Cu în cupru metalic.

întrepătrunse, formează o bandă lată de conducție. Totodată din această figură se vede că energia de ionizare a atomului izolat este mai mare decît energia de ionizare în metal.

Prin urmare, conductorii sînt caracterizați fie prin benzi parțial ocupate, fie prin întrepătrunderea benzilor cele mai înalte.

Dacă banda considerată conține n electroni, atunci la 0°K se ocupă cu electroni $n/2$ nivele, cele mai joase ale benzii. Cînd se ridică temperatura, unii din acești electroni trec pe nivele de energie mai înaltă. Numai acești electroni, relativ mai puțin numeroși, contribuie la transportul electricității și căldurii. Fiind puțini, contribuția lor la căldura specifică este neglijabilă și regula lui Dulong și Petit rămîne valabilă.

Cînd se aplică o tensiune electrică, electronii din nivelele inferioare ale aceleiași benzi sînt ridicați la nivelele superioare vacante din banda respectivă, astfel toți electronii benzii pot fi accelerați și contribuie în măsură mai mare la transportul căldurii și electricității.

Conductibilitățile termice și electrice cele mai mari le vor avea metalele ale căror benzi de energie exterioare sînt ocupate pe jumătate cu electroni. Drept nivel zero este considerat nivelul ionului monovalent. Energia de ionizare este mai mică la metalul compact decît la atomul liber.

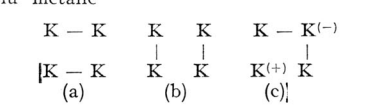
Cu ajutorul acestei teorii, se pot lămuri și pot să se deducă sau să se calculeze cantitativ o serie de proprietăți ale metalelor: conductibilitatea electrică și calorică, fenomenul termoelectricității, al potențialelor de contact (efectul Volta), al emisiei de electroni la incandescență (efectul Richardson), proprietățile magnetice precum și unele proprietăți chimice ale metalelor.

Sub numele de legătură metalică sau *valență metalică*, trebuie să se înțeleagă (P a u l i n g) numărul de electroni pe care un atom îi pune la dispoziția întregii rețele. De exemplu, în seria metalelor din perioada a patra din sistemul periodic: $_{19}K$, $_{20}Ca$, $_{21}Sc$, $_{22}Ti$; $_{23}V$, $_{24}Cr$, $_{25}Mn$, $_{26}Fe$ $_{27}Co$, $_{28}Ni$, $_{29}Cu$, $_{30}Zn$, $_{31}Ga$, $_{32}Ge$... valențele metalice la primele șase elemente, cresc de la 1 pentru K pînă la 6 pentru Cr, iar de la Cr pînă la Ni, valența metalică rămîne neschimbată păstrînd valoarea de 6, la Cu scade la 5, iar la Zn la 4 etc.

Valențele metalice ale acestor elemente nu corespund cu treptele de oxidare în cele mai multe combinații ale lor. De exemplu, cromul are valența metalică 6, care corespunde ca valoare numerică cu valența 6 + din CrO_3, cromați și dicromați, dar nu mai corespunde cu valența 3 + întîlnită în cele mai multe săruri ale cromului. Tot așa pentru Mn, Fe, Co, Ni valența metalică este 6, în timp ce în aproape toate combinațiile lor au valența 2+ și 3+, cu puține excepții ($M^{I}_{2}MnO_4$, $M^{I}_{2}FeO_4$).

Cele mai importante proprietăți chimice ale acestor metale se datoresc acțiunii valenței lor metalice ridicate. Valențele metalice însă sînt în strînse relații cu orbitalii disponibili în atomii respectivi. Electronii exteriori ai metalelor din perioadele mari se pot repartiza pe 5 orbitali (n—1) *d*, un orbital *ns* și trei orbitali *np* ($n = 4, 5, 6, 7$). În fiecare din cei nouă orbitali pot să existe cîte o pereche de electroni, care nu pot să participe la legătură, sau există numai cîte un singur electron de legătură.

În anul 1938, L i n u s P a u l i n g a presupus că între atomi se stabilesc legături de doi electroni care nu sînt fixe, ci se desfac și se refac neîncetat între perechi de atomi vecini în rețea, care sînt în *rezonanță*. Rezonanța legăturilor nu este însă sincronizată. Ca exemplu se va lua situația legăturilor în potasiu metalic



Legăturile din poziția (*a*) se află în rezonanță cu cele arătate în (*b*), cînd cele două poziții de legătură își schimbă simultan locul lor. Dacă în structura (*a*) își schimbă locul numai una din cele două legături, atunci poate să rezulte o structură ca în (*c*). Aici apare o legătură suplimentară la atomul de potasiu, notat $K^{(-)}$, care are pe nivelul exterior doi electroni în loc de unul, ca de obicei. Prin aceasta atomul de potasiu $K^{(+)}$ așezat opus, în diagonală, a pierdut electronul său. O rezonanță de acest fel, în care un atom de potasiu primește un electron suplimentar, este posibilă numai atunci cînd atomul are un *orbital liber disponibil*. Acest orbital disponibil este tocmai *orbitalul metalic*. Atomul de potasiu poate oferi ușor un astfel de orbital metalic, deoarece în toți cei 9 orbitali periferici considerați se găsește numai un singur electron. Pentru alte elemente, de exemplu pentru Cu, raportul este diferit. La cupru, cei 11 electroni exteriori trebuie să se plaseze în așa fel în cei 9 orbitali (*d*, *s*, *p*) încît să se rezerve unul din ei ca

orbital metalic. În ceilalți 8 orbitali, pe 3 se vor plasa cîte 2 electroni, care nu participă la legătură, iar pe cei 5 orbitali rămași se găsește cîte un electron de valență. De aici rezultă pentru cupru, valența metalică 5. În mod corespunzător se deduce că, pentru Zn, Ga și Ge vor fi 4, 3 sau 2 electroni, care vor forma valențele metalice. Cu cît metalul posedă mai mulți electroni de valență, cu atît și numărul legăturilor pe care le poate forma cu atomii vecini este mai mare (cazul metalelor tranziționale).

După P a u l i n g, repartiția reală a electronilor între atomii metalului implică un număr imens de posibilități. Numărul electronilor fiind prea mic nu se pot forma covalențe adevărate, și de aceea, electronii de valență se repartizează egal, în mod *statistic* (E. F e r m i), între toți atomii, fiind totodată foarte mobili. Asemenea legături nu sînt dirijate și ionii adoptă pozițiile cele mai sărace în energie, ducînd la structurile cele mai compacte. Astfel, maximum de coeziune în stare solidă îl prezintă metalele din subgrupele V, VI și VII din sistemul periodic.

Metalele cu număr mare de legături metalice, au raze atomice mici, densitate și duritate mărite, rezistență mare la rupere și compresiune, temperaturi de topire și fierbere ridicate și volatilitate redusă.

1.3. CONDUCTORI, IZOLATORI ȘI SEMICONDUCTORI

1.3.1. Conductori

În urma celor arătate mai înainte, rezultă că conductibilitatea electrică a unui metal se datorește deplasării electronilor prin rețeaua cristalină într-o direcție anumită sub influența unei diferențe de potențial, adică a unui gradient de cîmp electric aplicat. Un conductor are cele mai ridicate benzi de energie numai parțial ocupate. În acest caz, nivelele de energie libere, în interiorul benzilor parțial ocupate, permit acceptarea electronilor din nivelele ocupate inițial (din aceeași bandă) rezultînd astfel un „curent" de electroni prin rețea. Conductibilitatea electrică a metalelor nu depinde de numărul total de electroni, în unitate de volum, ci de acel număr de electroni pentru care sînt accesibile nivele de energie joasă neocupate. Acesta se numește *numărul efectiv de electroni* al metalului respectiv. De exemplu, metalele Cu, Ag și Au manifestă o conductibilitate electrică mare, deoarece prima bandă de energie este capabilă de a purta $2n$ electroni, dar în realitate ea nu conține decît n electroni și, în consecință, toți acești electroni pot fi folosiți pentru transportul curentului. Deci numărul efectiv de electroni este n.

Metalele alcalino-pămîntoase precum și Zn, Cd și Hg, au suficienți electroni pentru a completa prima bandă de energie, dar banda a doua se suprapune cu prima, încît electronii din prima bandă pot trece ușor în cea de a

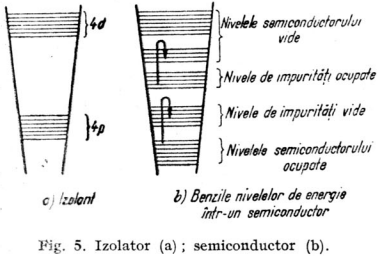


Fig. 5. Izolator (a); semiconductor (b).

doua, transportînd astfel curentul (fig. 3, *b*).

Odată cu ridicarea temperaturii conductibilitatea electrică a metalelor descreşte rezistenţa conductorului creşte. Dacă nucleul atomic ar ocupa totdeauna nodurile reţelei metalice, rezistenţa la trecerea curentului ar fi nulă. Vibraţiile termice ale nucleelor din nodurile reţelei distrug, steric, rezonanţa perfectă dintre nivelele de energie electronică. Aceasta este principala cauză a rezistenţei electrice. În mod firesc amplitudinea şi frecvenţa vibraţiilor termice cresc pe măsură ce creşte temperatura şi, în consecinţă creşte rezistenţa electrică.

1.3.2 Izolatori

Într-o substanţă izolatoare toţi electronii se află în benzi de energie complet ocupate, care nu dispun de nici un nivel de energie liber. Aceste benzi ocupate sînt separate prin zone de energie interzise care nu pot fi ocupate de electroni. În aceste condiţii, aplicarea unui cîmp electric nu produce nici un flux de electroni în nici o direcţie (fig. 5, *a*). În acest fel se prezintă structura diamantului sau a sulfului, care sînt foarte buni izolatori. Dacă se aplică o tensiune foarte mare, electronii ar putea să sară într-o bandă goală de energie superioară, străbătînd o zonă de energie interzisă. Are loc astfel o descărcare disruptivă (de străpungere).

1.3.3. Semiconductori

Există numeroase corpuri solide care, la temperaturi joase posedă o slabă conductibilitate electrică (fig. 5, *b*), dar creşte cu temperatura, deci invers ca la metale. În cazul acestor corpuri solide, numite semiconductori, benzile de energie interzisă sînt mult mai înguste decît în cazul izolatorilor şi ele posedă la temperatura obişnuită un număr de electroni liberi în proporţie, aproximativ de un electron liber la 10^8 atomi. În aceste substanţe, în general, conductibilitatea creşte cu temperatura în mod exponenţial. Printre aceşti produşi se găsesc *substanţe simple* (Si, B, Ge, Te ...), halogenuri (CuI ...), oxizi (CuO, Cu_2O, UO_2, PbO_2 ...), sulfuri (Ag_2S, CuS, PbS ...) şi alţi compuşi cum ar fi spinelii, oxizi micşti, de forma $M^{II}M^{III}O_4$, ($MO.M_2O_3$).

Conductibilitatea intrinsecă este conductibilitatea unui semiconductor elementar riguros pur. Să considerăm, de exemplu, germaniu elementar Să presupunem că un electron aparținînd unui atom este smuls și legătura covalentă dintre doi atomi este ruptă. Între cei doi atomi vecini rămîne o legătură nestabilă formată dintr-un singur electron celibatar. În locul electronului îndepărtat apare un exces de sarcină pozitivă, căreia i se dă numele de *„gaură"* sau *„lacună"*.

Legătura nestabilă rămasă între cei doi atomi se poate stabiliza, fie prin captarea unui electron eliberat, provenit din ruperea unei alte legături și trecînd suficient de aproape de gaură, fie prin „confiscarea" unui electron de la o legătură vecină, ceea ce se poate realiza ușor datorită agitației termice.

Acest din urmă proces este susceptibil să se repete indefinit, astfel încît „găurile" pot să se deplaseze în interiorul corpului solid în felul unui electron liber.

Dacă se aplică o diferență de potențial la extremitățile unui semiconductor, se creează un curent electric care antrenează electronii liberi și în același timp, favorizează capturarea unui oarecare număr de electroni de către „găuri". În întregime, fenomenul se petrece ca și cum „găurile" care, în absența curentului se deplasează în mod dezordonat, acum se deplasează ordonat. Deplasarea „găurilor" constituie un curent lacunar, care se petrece la un metal de o puritate absolută, ceea ce nu se poate realiza practic niciodată. În realitate astfel de metale nu sînt potrivite pentru anumite aplicații, cum ar fi confecționarea redresorilor sau tranzistorilor etc.

Pentru aceste scopuri, metalul pur se impurifică voit cu o cantitate infimă de alte elemente convenabil alese. După cum elementele introduse au exces de electroni față de semiconductor sau lacună de electroni, distingem semiconductori de tip *n* și respectiv de tip *p*. Să considerăm ca exemplu germaniu.

Germaniu de tip n este germaniu metalic impurificat cu cîțiva atomi de P (As, Sb). Atomul de fosfor, de exemplu, are 5 electroni de valență, germaniu numai 4 electroni. Patru dintre electronii P vor forma legături covalente cu 4 atomi de Ge vecini. Al cincilea electron al P rămîne liber, în exces, dar va fi reținut prin atracția electrostatică în vecinătatea nucleului atomului de fosfor. Această atracție va fi mult redusă datorită faptului că Ge are constanta dielectrică mare ($\varepsilon = 16$). În acest caz, o energie de numai 0,05 eV va fi suficientă să smulgă electronul stingher de lîngă atomul de fosfor. Această energie minimă poate fi furnizată de agitația termică și totalitatea atomilor de P va fi practic ionizată.

Germaniu sau alt semiconductor de tipul *n* este numit semiconductor de tip *„donor"* și se poate reprezenta schematic ca în figura 6, *a*.

În semiconductori de tip *n*, purtătorii curentului, în majoritate, sînt electroni liberi (particule negative) de aici și numirea de germaniu *n* (semiconductor de tipul *n*).

Germaniu de tip p. Dacă germaniu se impurifică cu atomi trivalenți, de exemplu, In (Ga, Al, B), atomul trivalent nu are posibilitatea să asigure

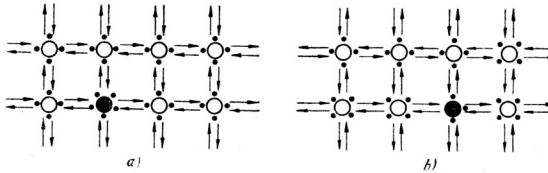


Fig. 6. *a* — semiconductor de tip *n*; *b* — semiconductor de tip *p*.

stabilitatea celei de a patra legături covalente cu un atom vecin şi va crea o „gaură" prin „confiscarea" unui electron de la o legătură vecină Ge—Ge (fig. 6, *b*). În acest caz, purtătorii curentului sînt în majoritate particule fictiv pozitive „găurile", de unde derivă şi numele de germaniu *p* (semiconductor de tip *p* sau *semiconductor de tip „acceptor"*).

Prin încălzire, semiconductorii de tip *n* se pot transforma în semiconductori de tip *p*, mai ales în cazul germaniului.

Pentru interpretarea proprietăţilor semiconductorilor se mai poate considera că aceste substanţe cuprind, pe lîngă benzile normale de conducere şi benzi înguste de impurităţi, fie nivele libere cu foarte puţin deasupra unei benzi ocupate, fie nivele ocupate foarte puţin sub o bandă neocupată (fig. 5, *b*).

Nivelele suplimentare sînt legate fie de atomii străini adăugaţi fie de o compoziţie chimică nestoechiometrică. Astfel ZnO conţine în general exces de zinc, iar Cu_2O exces de oxigen. Amîndoi aceşti oxizi nestoechimetrici sînt semiconductori tipici. Conductibilitatea lor creşte aproape exponenţial în funcţie de temperatură, deoarece numărul electronilor de conducţie depinde de excitarea electronilor, excitare care creşte cu temperatura.

Introducerea impurităţilor în semiconductorii intrinseci se numeşte „dopare". Din teoria benzilor se înţelege uşor că semiconductorii la zero grade absolut (0°K) devin practic izolatori în timp ce metalele prezintă rezistenţa cea mai mică sau devin supraconductoare.

Prin suprapunerea unui semiconductor de tip *n* la un semiconductor de tip *p*, formînd o joncţiune (îmbinare) *np*, se realizează o *diodă* capabilă să redreseze un curent alternativ. Ca tip de *redresor uscat* este indicat Cu_2O.

Prin două joncţiuni de tipul *npn* sau *pnp* se poate realiza un *tranzistor*, care poate să funcţioneze ca un tub electronic de tip *triodă*.

Dispozitivele tehnice cu semiconductori (tranzistori, termistori, baterii solare, detectoare de radiaţii etc.) permit miniaturizarea în tehnica modernă, automatizarea etc. cu consum redus de energie.

1.4. STAREA CRISTALINĂ A METALELOR (REȚELE STRUCTURALE)

Cu puține excepții, metalele cristalizează în rețele cu simetrie înaltă și în așa fel ca întregul ansamblu de atomi să ocupe cel mai mic volum posibil, respectînd în același timp principiul celei mai compacte aranjări. Astfel rezultă cea mai stabilă aranjare a atomilor în cristal. Cristalul unui metal este format din același fel de particule, din atomii metalului, iar cîmpul de forțe creat de aceste particule în interacțiunea lor cu particule vecine are o simetrie sferică. Particulele (atomii) pot fi considerate ca niște sfere. Calculele teoretice au dus la concluzia că cea mai compactă aranjare a sferelor, care au toate aceleași dimensiuni, poate fi făcută fie prin așezarea particulelor în rețeaua cubică cea mai compactă, cubul cu fețe centrate (c.f.c.), fie prin așezarea în rețeaua hexagonală cea mai compactă (*h*).

Aceste două feluri de aranjare a sferelor egale dau același grad de umplere a volumului, circa 74%.

Prin studiul metalelor cu ajutorul razelor X, s-a constatat că marea majoritate a lor cristalizează în una din rețelele cristaline următoare: a) rețea cubică compactă (cu fețe centrate fig. 7); b) rețea hexagonală compactă (fig. 8), c) rețea cubică centrată intern (c.c) (fig. 9) și structuri speciale (mai rar).

Cea mai mică porțiune a rețelei, care posedă toate particularitățile structurii ei se numește *celula elementară*, din a cărei repetare în spațiu, pe cele trei dimensiuni, se formează cristalul.

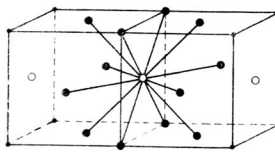


Fig. 7. Cristal cu rețea cubică cu fețe centrate (*c.f.c.*).

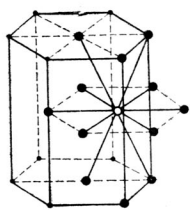


Fig. 8. Cristal cu rețea hexagonală compactă (*h.c.*).

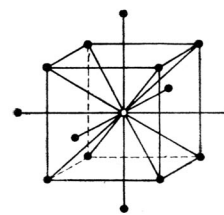


Fig. 9. Cristal cu rețea cubică centrată intern (*c.c.*)

Cunoscînd forma, dimensiunile și așezarea celulelor elementare, ne putem da seama de structura unui cristal. La metale, în rețea *cubică compactă, cu fețe centrate* și în rețea *hexagonală compactă*, fiecare atom este înconjurat la distanțe egale de alți 12 atomi. Acest număr se numește *număr de coordinație*, care caracterizează tipul rețelei cristaline (fig. 7 și 8).

Rețeaua cubică cu fețe centrate cuprinde 8 atomi cîte unul în vîrfurile cubului și 6 atomi cîte unul în mijlocul celor 6 fețe ale cubului.

În rețeaua cubică cu fețe centrate, fiecare atom din vîrful unui cub aparține la opt celule elementare vecine, iar fiecare atom din mijlocul feței unui cub aparține la două celule elementare. Deci celula elementară va conține de fapt, $8.1/8 + 6.1/2 = 4$ atomi.

În **rețeaua hexagonală,** prisma cu bază hexagonală, se află cîte un atom în mijlocul fețelor de bază și cîte 6 atomi în unghiurile acestor fețe, iar 3 atomi între cele două baze ale prismei (fig. 8).

Acest aranjament al atomilor corespunde însă la 3 celule elementare. În consecință pentru o celulă elementară revine cîte $(2.1/2 + 12.1/6 + 3) = 6$, dar $6 \times \frac{1}{3} = 2$ atomi.

În rețeaua cubică centrată intern, numărul de coordinație este 14, adică în celula elementară fiecare atom este înconjurat la aceeași distanță de 8 atomi mai apropiați (cei situați în colțurile cubului) și de 6 atomi puțin mai depărtați (cei situați în centrul cuburilor vecine, adiacente la fețele cubului elementar considerat) (fig. 9).

În rețeaua cubică centrată intern există cîte un atom în cele 8 colțuri ale cubului și un singur atom în centrul cubului, deci celulei elementare, în această rețea, îi corespund $8.1/8 + 1 = 2$ atomi.

Unele metale cristalizează în mai multe forme, avînd puncte fixe (temperaturi) de trecere de la o formă la alta și călduri latente de transformare corespunzătoare, diferite de la metal la metal. Acest fenomen se numește *polimorfism* (mai multe forme).

Peste 60% din numărul total de elemente metalice cristalizează în una sau două feluri de rețele cristaline din cele menționate mai sus. Exemple sînt date în tabela 3.

Elementele trecute în paranteză sînt dimorfe sau polimorfe, ele figurînd în mod normal în una din celelalte grupe de cristalizare. Dintre elementele metalice care cristalizează în rețele speciale, manganul prezintă trei forme deosebite și structuri complicate, notate α, β și γ. Ținînd seama și de alte proprietăți ale manganului, precum și de faptul că el poate forma combinații în diferite trepte de valență, anomalia structurală observată la manganul metalic se poate explica prin aceea că, în rețea se găsesc atomi (ioni) cu stări de valență deosebită. Astfel de anomalii structurale s-au observat și la wolframul și uraniul metalic.

Al, In, Tl și Pb au raze ionice anormal de mari față de ale metalelor vecine din sistemul periodic sau față de valorile calculate pentru razele lor. Aceasta s-ar datora unei ionizări incomplete, de exemplu, Al^+, In^+, Tl^+, Pb^{2+} în loc de Al^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} sau Pb^{4+}. Aceasta se poate explica

Tabela 3

Structurile cristaline ale metalelor

Grupele	*c.f.c.*	*h*	*c.c.*	*s*
I	Cu, Ag, Au	—	Li, Na, K, Rb	—
II	Ca, Sr	Be,Mg,Zn,Cd(Ca)	Ba	Hg
III	Al, Tl, La, Si (Sc)	Sc, Y, Pr, Nd, Er (Tl, La, Ce)	—	Ga, In
IV	Pb, Th	Ti, Hf (Zr)	Zr (Ti)	Ge, Sn
V	—	—	V, Nb, Ta	Sb, Bi
VI	U	(Cr)	Cr, Mo, W	(W, U)
VII	—	Re	—	Mn
VIII	Ni, Rh, Pd, Ir, Pt (Fe, Co)	Co, Ru, Os (Ni)	Fe	—

prin faptul că orbitalii *ns* (ai stratului de valență) sînt ocupați cu 2 electroni, cu spin opus, iar orbitalii *np* sînt ocupați, conform regulii lui Hund, cu cîte un singur electron. Orbitalii *np* au însă o energie mai mare și deci, eliminarea electronilor din acești orbitali vor necesita o energie mai mică încît îndepărtarea electronilor din orbitalii *np* are loc și independent, fără a fi necesară și eliminarea simultană a electronilor din orbitalii *ns*.

Structura germaniului și a staniului este asemănătoare cu aceea a unor elemente nemetalice, atomii lor fiind legați prin covalență.

De aceea Ge, Sn (cenușiu), Sb, (Bi), Se, Te sînt considerate semimetale. Structura semimetalelor se aseamănă mult cu cea a metaloidelor. Legăturile dintre atomii lor se apropie mai mult de covalență, ceea ce aduce după ele lipsa de maleabilitate și faptul că sînt sfărîmicioase. Totuși structurile Sb, Bi, sînt mult mai afînate, ceea ce explică mărirea de volum și scăderea densității la solidificare (ca și în cazul apei). Aranjamentul atomilor acestor metale este mai compact în stare topită decît în cristale.

1.4.1. Structura policristalină. Monocristale

Un metal topit, cînd se solidifică, în masa sa începe cristalizarea în mai multe puncte deodată, constituind *centre de cristalizare*, care de fapt inițiază cristalizarea. În jurul acestor puncte cristalele se dezvoltă în toate direcțiile, pînă ce se ating cu alte cristale vecine dezvoltate la fel (fig. 10).

Cristalele formate astfel, numite *cristalite*, sînt microscopice și au forme neregulate. Cristalitele sînt orientate la întîmplare, în toate direcțiile, în întreaga masă a metalului. Dacă suprafața unui metal bine lustruit se tratează, de exemplu, cu un acid sau cu un alt reactiv lichid, cristalitele de la suprafață sînt atacate de acid și dizolvate cu viteze neegale. Privite la microscop în lumina reflectată, pe suprafața metalului se văd diferite figuri neregulate ca un mozaic. Acest procedeu (metalografic) pune în evidență *structura policristalină* sau *macrostructura* unui metal sau aliaj (fig. 11).

Macrostructura se deosebește de structura cristalină propriu-zisă a metalului. Aceasta din urmă se determină cu ajutorul razelor X.

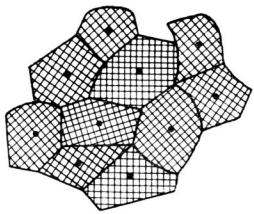


Fig. 10. Formarea cristalitelor unui metal.

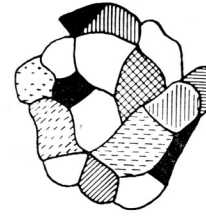


Fig. 11. Suprafața unui metal corodat observat la metalograf.

În condiții speciale se pot obține metale cristalizate în *monocristal*, cu planurile rețelei echivalente riguros paralele. Pentru obținerea monocristalelor sînt posibile mai multe procedee. În principiu, metalul se topește în cuptor într-o atmosferă de gaz inert. Metalul topit se menține puțin deasupra punctului său de topire, la o temperatură constantă cu $\pm$ 0,1 °C. În topitură se introduce un germene monocristalin (din metalul respectiv), convenabil orientat și fixat la extremitatea unei baghete, atingînd numai suprafața metalului topit. Bagheta se ridică încet cu o viteză de 1 ... 5 cm/oră. În aceste condiții metalul se solidifică pe germene și formează monocristal. Monocristalele se prelucrează din metale foarte pure. Pentru a favoriza creșterea regulată a monocristalului, bagheta se învîrtește în jurul ei cu circa 50 turații/min. În aceste condiții are loc și o distribuire omogenă a impurităților rămase (fig. 12, *a*). Există și alte procedee. Azi se pot obține și monocristale mari chiar de mai multe kilograme.

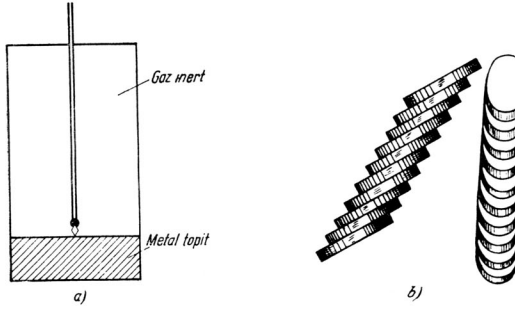


Fig. 12. A — Obținerea monocristalului; B — deformarea plastică a unui monocristal.

Pentru fabricarea diodelor, tranzistorilor etc., sînt necesare monocristale din metale semiconductoare de înaltă puritate. Monocristalele nu au un habitus geometric, regulat, cu fețe paralele sau unghiuri determinate, ci iau forma vasului în care cristalizează, după procedeul care se aplică. Monocristalele metalelor au alte proprietăți decît metalele policristaline obținute. De exemplu, monocristalele au o duritate mult mai mică, sînt mai ductile, dar mult mai puțin rezistente la rupere.

Cînd se rupe un monocristal prin tracțiune, suprafețele formate sînt lucii, ele fiind planurile de atomi paralele ale rețelei, deci o comportare cu totul diferită de cea a metalelor obișnuite (fig. 12,*b*).

Dacă monocristalul se rupe în mai multe locuri, fețele rezultate sînt paralele, fiind tocmai planurile de alunecare (clivare). Monocristalul este *anizotrop*, adică nu se deformează în aceeași proporție în toate direcțiile

Capitolul 2

OBȚINEREA METALELOR

2.1. GENERALITĂȚI

Majoritatea metalelor nu se găsesc ca atare în natură, ci sub formă de *minerale*. Sub formă de minerale se găsesc multe elemente chimice și combinațiile lor, cu compoziție chimică determinată, rezultate în urma unui proces chimic anorganic, natural. Cele mai multe minerale sînt solide, cristalizate sau amorfe, foarte puține sînt lichide (apa, mercurul ...) sau gazoase (aerul, heliul din roci, CO_2, SO_2 etc.).

Amestecul de minerale, care se exploatează, se numește *minereu*. Minereul cuprinde unul sau mai multe *minerale utile* amestecate cu altele fără valoare (din punct de vedere industrial), care alcătuiesc *sterilul* sau *ganga*.

Mineralele utile se găsesc în diferite formațiuni naturale:

a. *Separațiuni magmatice* care s-au format atunci cînd în magma topită (masa fluidă din interiorul globului pămîntesc cu compoziție chimică variabilă) s-au separat anumite combinații (FeS_2, Fe_3O_4 ...) sub formă de blocuri sau lentile, difuzate în rocile vecine, datorită presiunilor mari. Magma s-a mișcat și s-a consolidat în zonele de minimă rezistență a scoarței pămîntului. Asemenea procese au loc în jurul vulcanilor activi. Tot astfel s-au format masivele granitice cum sînt cele din nordul Dobrogei și în Carpați, Munții Apuseni, rocile vulcanice din Oaș-Gutîi, Călimani, Harghita, Drocea etc. din țara noastră.

b. *Filoane*, rezultate prin umplerea crăpăturilor din roci cu magmă fierbinte venită din adîncime și cristalizată la răcire. Crăpăturile din roci pot fi umplute cu substanțe ce se depun din soluțiile fierbinți venite din interiorul pămîntului sau prin depuneri de substanțe solide din vaporii fierbinți, care pot circula prin crăpături. Grosimea unui filon poate să varieze de la circa un milimetru pînă la zeci de metri.

c. *Minerale de contact*, formate la zona de contact între două roci de origine și compoziție diferită, cum ar fi magmă-calcar unde se concentrează anumite combinații de metale. Așa sînt combinațiile de wolfram.

d. *Concentrările prin sedimentare* rezultă din roci degradate, sfărîmate, cărate de apă și sedimentate (SnO_2, Au ...).

Între mineralele utile se disting *mineralele metalice, nemetalice, combustibile, apa* etc.

Mineralele metalice se pot subîmpărți în mai multe subgrupe: *metale feroase* (Fe, Mn, Cr), *metale neferoase* (Mg, Al, Ni, Cu, Zn, Pb, Li, K, Be ...), *metale rare* (Sn, As, Sb, Bi, Hg, Co, Mo, W ...), *metale rare disperse* (Ga, In, Tl, lantanide, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re, Se, Te, Rb, Cs ...), *metale prețioase* (Ag, Au, Pt și metale platinice), *metale radioactive* (Th, U).

Se cunosc mai multe mii de minerale (minereuri), care variază în compoziție și formă exterioară, de la mină la mină, în aceeași mină, de la filon la filon sau chiar în același filon.

În scoarța pămîntului (litosferă) se găsesc minereuri diferite:

metale native Ag, Au, Pt-platinice, mai rar Cu, Hg, Sn, Bi, Fe;
minereuri oxidice: Fe, Sn, Mn, Al, Ti, Cu, Zn ...;
minereuri sulfuroase: Pb, Zn, Sb, Fe, Cu (Ag) ...;
minereuri de carbonați: Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn ...;
minereuri de silicați: Al, Mn, Zr, Th ...;
minereuri de sulfați: Sr, Ba, Ca, Pb ...;
minereuri diverse: fosfați, halogenuri, molibdați, wolframați, cromați, titanați, selenuri, telururi etc.

Metalurgia se ocupă cu obținerea metalelor, a purificării și prelucrării lor pînă la obiecte uzuale din minereuri precum și din deșeuri, produse intermediare sau obiecte metalice vechi. Metalurgia studiază de asemenea procesele fizico-chimice care se produc în operațiile industriale de extragere a metalelor din minereuri.

La prelucrarea minereurilor pentru îmbogățirea în mineral util, în vederea obținerii metalelor, sînt folosite diferite procedee, după natura materiei prime. Totalitatea procedeelor de prelucrare a materiilor prime constituie *tehnologia metalurgică.*

2.2. CONCENTRAREA MINEREURILOR

Concentrarea substanțelor minerale utile se poate realiza prin diferite metode care se bazează pe diferența dintre proprietățile fizice sau chimice ale mineralelor de separat.

Metodele de concentrare se pot grupa după proprietatea care stă la baza separării.

Astfel, o metodă de concentrare care se bazează pe diferențe de culoare și de luciu a mineralelor este *metoda manuală.*

Metodele de concentrare care folosesc diferențe de densitate a mineralelor de separat sînt grupate sub denumirea de **metode gravitaționale de concentrare.** Acestea cuprind concentrarea prin zețaj, concentrarea în curent vertical ascendent de apă, concentrarea în curent înclinat de apă (mese de con-

centrare, jgheaburi elicoidale), concentrarea pneumatică şi concentrarea în medii dense.

Metodele de concentrare bazate pe diferenţe de permeabilitate magnetică sau de conductibilitate electrică sînt grupate în metode de **comcentrări magnetice** sau metode de **concentrări electrostatice.** Una din cele mai importante metode de concentrare este **flotaţia** care se bazează pe proprietăţile superficiale diferite ale mineralelor de separat, precum şi pe posibilitatea de a modifica aceste proprietăţi prin folosirea unor substanţe.

De asemenea, metodele de concentrare frecvent folosite la prepararea minereurilor de aur şi argint sînt metodele care se bazează pe solubilitatea acestora în mercur — *amalgame* — sau în soluţii de cianuri — *cianurarea.*

Zeţajul se bazează pe diferenţa de densitate a mineralelor de separat. Datorită vitezei de cădere diferite a mineralelor într-un curent alternativ — ascendent şi descendent — de apă, se realizează stratificarea acestora după densitate.

De multe ori sterilul este în cantitate foarte mare faţă de mineralul care interesează. În asemenea cazuri, înainte de a se trece la extragerea metalului, se procedează la o îmbogăţire în mineralul dat.

Mese de concentrare

Minereurile sfărîmate şi măcinate, nisipurile şi nămolurile se pot concentra, pe baza diferenţei dintre greutăţile specifice ale componenţilor, folosind diferite tipuri de *mese de concentrare* (mese vibratoare), plane înclinate late, care sînt vibrate (scuturate) în plan pe direcţie perpendiculară. Pe aceste mese se antrenează pulberea de minereu cu un curent de apă. Granulele mai dense sau mai mari se mişcă într-o direcţie, granulele mai uşoare sau mai mici, în altă direcţie.

Separarea în medii dense. De exemplu, două minerale cu greutăţi specifice diferite se introduc într-un mediu fluid cu densitate intermediară: mineralul greu se depune la fundul vasului, mineralul uşor se ridică la suprafaţa lichidului.

Flotaţia, ca metodă de separare şi concentrare a minereurilor metalice se bazează pe diferenţa dintre proprietăţile superficiale ale diferitelor minerale fin măcinate. Metoda constă în măcinarea materialului sub 0,2 mm şi amestecarea acestuia cu apă (2—5 părţi); se formează o tulbureală care se menţine în agitaţie prin insuflare de aer.

Cu ajutorul unei spume, obţinută prin injectare de aer şi menţinută prin adăugarea unor substanţe (reactivi chimici) se separă substanţele utile de cele sterile. Particulele de mineral util deşi au densitate mare se adună în spumă, plutind la suprafaţă, sterilul cu densitate mai mică decît a mineralului util cade la fundul vasului. Minereul astfel îmbogăţit poate fi prelucrat economic pentru obţinerea metalului.

Posibilitatea unui mineral de a flota constituie aşa-numita flotabilitate. Ea se poate provoca sau desfiinţa cu ajutorul anumitor reactivi, numiţi *agenţi de flotaţie,* care modifică suprafaţa de contact cu apa şi cu aerul. Flo-

tabilitatea particulelor de minereu este determinată de proprietatea lor de a nu fi udate.

Există corpuri care nu se udă sau se udă foarte greu, de exemplu, blenda și galena, iar altele care se udă ușor, de exemplu cuarțul. Corpurile greu udabile plutesc ușor, celelalte nu plutesc. Reactivii de flotație se grupează în:

1. *Spumanți* sau stabilizatori de spumă, formînd un înveliș hidrofob. Așa sînt crezolii, uleiul de pin și alte terpene.

2. *Colectori* sau uleiuri colectoare, care măresc aderarea particulelor la spumă (acid oleic, acizi naftenici, xantogenați alcalini).

3. *Depresanți* sau inhibitori, măresc umezirea particulelor de mineral și împiedică flotarea lor (Na_2SiO_3, NaOH, NaCN etc.).

4. *Activanții* distrug efectul depresanților și înlesnesc flotarea particulelor greu flotabile (H_2SO_4, $CaSO_4$, Na_2CO_3, var).

Flotație selectivă. Alegerea potrivită a reactivilor permite separarea componenților unui minereu mixt. De exemplu, dacă la un minereu ce conține galenă și blendă se adaugă cianură de potasiu și var, suprafața ZnS se modifică în așa fel, încît numai galena (PbS) trece în spumă și se îndepărtează. După aceasta, la suspensia rămasă se adaugă puțin sulfat de cupru și în noua spumă se separă și blenda (ZnS) separînd astfel sterilul. La astfel de procese de flotație selectivă se supun multe alte minereuri complexe.

Instalații moderne de flotație, în Republica Socialistă România se află în mai multe centre de exploatare a minereurilor.

2.3. METODE DE OBȚINEREA METALELOR

Pentru prepararea metalelor din mineralele naturale sau din alte combinații se utilizează diferite procedee, care depind de natura metalului de obținut sau de mineralul în care se găsește. Aceste metode de preparare se pot clasifica în trei grupe: a. Descompunerea termică; b. Procese de reducere (deslocuire); c. Electroliza.

Separarea metalelor din combinațiile lor depinde de o serie de proprietăți fizico-chimice, ca *potențialele normale*, foarte deosebite ale metalelor, sau variația mare a *căldurilor de formare* a anumitor combinații, cum ar fi oxizii metalici și altele.

Căldura de formare a oxizilor metalici este cantitatea de căldură, exprimată în kcal, degajată la combinarea unui atomgram de oxigen cu cantitatea echivalentă de metal, în reacția de formare a oxidului celui mai obișnuit. De exemplu, pentru

oxizii de	La,	Ca,...	Sn,	Fe,...	Pb,	Cu,	Hg,...	Ag
kcal/at.g	153,3	151,1	69,0	65,1	52,4	37,5	21,5	6,9

Cu cît crește temperatura la care se efectuează reacția, căldura de formare a oxizilor este mai mică. De exemplu, căldura de formare a oxidului de cupru la diferite temperaturi:

	227 °C	727 °C	1227 °C	1727 °C
Kcal/at.g.	31,5	23,3	15,2	10,7

Metalele cu potențiale normale pozitive mici, se formează ușor din ionii lor și sînt stabile în stare metalică (Ag, Au, Pt...). Cele cu potențiale negative mari, se separă greu și au tendință pronunțată de a trece în ioni, cum sînt metalele din grupele I, II, III principale din sistemul periodic. Celelalte metale se comportă intermediar.

2.3.1. **Descompunerea termică**

Prin încălzire la temperatură relativ joasă, 200—500 °C, oxizii metalelor nobile (Pt, Ag, Hg) se descompun în metal și oxigen. Oxizii metalelor nenobile (Cu, Fe, Pb ...) se descompun numai la temperaturi înalte, 1200—3000 °C.

Multe săruri metalice se pot descompune destul de ușor prin încălzire. Astfel:

$$2AuCl_3 = 2Au + 3Cl_2$$

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + \underbrace{2NH_3 + 2Cl_2 + 2HCl}_{\text{volatile}}$$

Descompunerea termică a carbonililor metalici permite obținerea metalelor de înaltă puritate. De exemplu, trecînd carbonilul de nichel, în stare de vapori, peste o masă ceramică încălzită la 200°, are loc reacția:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO.$$

De Boer și van Arkel au propus (1925) descompunerea termică a iodurii de titan, în vid, la temperatură ridicată. Ei au folosit un aparat asemănător cu cel ilustrat în figura alăturată. Aparatul este format dintr-un vas de sticlă greu fuzibilă (fig. 13). Prin *A* se introduce titanul metalic în pulbere, amestecat cu puțin iod. După aceasta se sudează *A*, iar după efectuarea vidului se sudează și *B*. Firele subțiri de wolfram F, cu diametrul de 40 microni, se sudează între baghetele de wolfram S_1 și S_2. Tot aparatul se introduce într-un cuptor *C*, încălzit la 600 °C. Titanul și iodul reacțio-

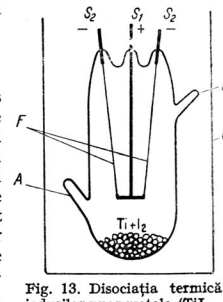


Fig. 13. Disociația termică a iodurilor unor metale (TiI_4...) după De Boer și van Arkel.

nează și formează TiJ_4 care, în stare de vapori, venind în contact cu firele incandescente F(1800°)

$$TiJ_4 \rightleftarrows Ti + 2J_2$$

se disociază. Iodul devenit liber formează din nou TiJ_4, transportînd astfel titanul din titanul brut pe firele *F*, care se îngroașă la aprox. 5 mm. Firul *F* rămas în mijloc nu împiedică prelucrarea titanului, care astfel obținut. este ductil și maleabil. Prin această metodă se pot obține în stare pură titan, zirconiu, hafniu, toriu (vanadiu din VCl_5, pe fir de niobiu la 1800 °C) și chiar borul și siliciul.

2.3.2. **Reducerea**

Reducere cu cărbune. Cel mai ușor de prelucrat prin reducere cu cărbune sînt unii oxizi metalici:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

De aceea, sulfurile și carbonații naturali se transformă mai întîi în oxizi prin prăjirea sulfurilor în contact cu aerul sau prin simpla calcinare a carbonaților. De exemplu:

$$PbS + {}^3/_2O_2 = PbO + SO_2$$
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

Reducerea cu cărbune a oxizilor metalici este cel mai simplu și cel mai vechi procedeu chimic de obținere a metalelor. Reacțiile de reducere cu cărbune au loc uneori la temperaturi destul de ridicate, cum este cazul reducerii oxizilor de fier cu carbon și monoxid de carbon în furnalele înalte:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

În acest caz, metalul rezultă în stare topită.

Deoarece sterilul se topește foarte greu, minereurile îmbogățite se amestecă înainte de reducere cu diferite substanțe (piatră de var, nisip cuarțos), care formează cu sterilul combinații ce se topesc ușor. Acest amestec de combinații ușor fuzibile formează *zgura*. Nu se pot obține pe această cale Si, Ca, Sr, Ba, Cr, W, Mn, Ti, Zr, deoarece formează carburi cu cărbunele.

Reducerea cu metale (nenobile) cum sînt Na, Ca, Al, Mg, Si. De exemplu, clorurile metalice la încălzire cu Na (Ca, Mg) separă metalul și se formează NaCl solubilă în apă. Astfel se pot obține Al, Cr, Mn, Ti ...

$$TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl.$$

Unii oxizi metalici (Cr_2O_3, Mn_3O_4, V_2O_5 etc.) se pot reduce cu aluminiu metalic:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3 + Q \text{ kcal.}$$

În astfel de reacții se dezvoltă o cantitate de căldură suficientă ca să reducă oxidul și totodată să topească și metalul rezultat. Al_2O_3 se ridică la suprafața metalului topit. Acest procedeu se numește *aluminotermie*.

Sărurile unor metale alcaline (K, Rb, Cs) se pot reduce cu magneziu la încălzire, exemplu:

$$Rb_2CO_3 + Mg = MgO + CO_2 + 2Rb,$$

rubidiul se distilă. Nu se poate obține Li din Li_2CO_3, deoarece explodează

Pot avea loc și alte *deslocuiri*, de exemplu:

$$\underset{\text{topit}}{BaO} + Ca = Ba + CaO$$

$$KOH + Fe \rightarrow K + \text{oxizi de fier},$$

potasiu se distilă; tot așa și mercurul din reacția următoare:

$$HgS + Fe = Hg + FeS.$$

Reducerea cu hidrogen sau cu hidruri. Oxizii metalelor, care se găsesc în seria tensiunilor după mangan, adică Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, se pot reduce prin încălzire în atmosferă de hidrogen. Temperatura de încălzire în timpul reducerii variază de la metal la metal, de la temperatura camerii pînă peste 2500°C. De exemplu:

$$Ag_2O + H_2 = Ag + H_2O$$

$$Fe_2O_3(CuO) + H_2 \xrightarrow{200-700^\circ} Fe(Cu) + H_2O$$

$$WO_3(MoO_3, GeO_2) + H_2 \xrightarrow{700-1000^\circ} W(Mo, Ge) + H_2O$$

$$MnO + H_2 \xrightarrow{2500^\circ} Mn + H_2O$$

Compușii halogenați ai metalelor W, Mo, Ta, Nb se pot reduce cu hidrogen, depunîndu-se ușor pe o suprafață cu temperatură înaltă. Reducerea se poate realiza și cu unele hidruri alcaline sau alcalino-pămîntoase. De exemplu:

$$TiO_2(ZrO_2) + CaH_2 \rightarrow TiH_x + CaO$$
$$TiH_x \rightarrow Ti + H_2$$

Reducere pe cale umedă. Elementele metalice care în seria tensiunilor se află după hidrogen, cum sînt Cu, As, Bi, Hg, Ag, Au, Pt ... se precipită din soluțiile sărurilor lor cu reducători, ca: H_2NNH_2, NH_2OH, $H_2S_2O_6$, $HOPH_2O$, PH_3, HCHO, glucoză etc. Aldehida formică sau glucoza precipită Ag, Au, Pt din soluțiile amoniacale ale sărurilor lor. Pe acest principiu se bazează fabricarea oglinzilor cu argint.

Piritele cuprifere, sărace în cupru, se prăjesc și rezultă Fe_2O_3 și $CuSO_4$. Sulfatul de cupru se dizolvă în apă, se introduc în soluție bucăți de fier vechi și cupru se depune. În tehnică, ultima operație se numește *cementare*.

2.3.3. Electroliza

Obținerea metalelor ușoare (metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu), care sînt foarte active și formează oxizi greu de redus cu cărbune, sau care dau ușor carburi, se face prin electroliză (reducere catodică).

În procesul de electroliză, ionii metalici se reduc la catod unde primesc electroni. Pentru obținerea metalelor menționate mai înainte, electroliza se face fie în stare topită a unor săruri anhidre și procedeul este economic mai ales dacă metalul se obține în stare topită, fie în soluție.

Prin electroliză din săruri topite se pot obține între altele și lantanidele, Ti, Zr, Ta, Th, U. Metalele grele se pot obține din soluțiile apoase ale sărurilor lor. Mai frecvent însă electroliza se aplică pentru afinarea (purificarea) metalelor grele, cînd metalul brut servește drept electrod (anod). Așa se purifică Ag, Au, Cu, la Baia-Mare.

2.4. SEPARAREA ȘI PURIFICAREA METALELOR

Separarea metalelor din amestecuri sau purificarea lor se poate realiza prin diferite metode. Intre acestea se pot enumera: procedeul de amalgamare, procedeul cu schimbători de ioni, extracția cu dizolvanți nemiscibili, distilare fracționată în vid (Ge, Si), difuziune prin pereți poroși ai combinațiilor metalice volatile, procedeu care s-a aplicat pentru separarea izotopilor de uraniu, prin difuzare UF_6 gazoase etc.

2.4.1. Procedeul de amalgamare

Prin solubilizare selectivă în mercur, se pot obține metalele rare de puritate avansată. După modul cum se comportă metalele față de mercur se pot distinge trei grupe întîlnite la electroliză cu catod de mercur.

Grupa galiului este formată din metale insolubile sau puțin solubile în mercur: Ga, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ri, Zr ... Ele se separă pe catod de mercur numai la tensiuni ridicate.

Grupa zincului cuprinde metalele care se solubilizează bine în mercur (Zn, Cd, Pb, In, Tl, Sn, Cu, Bi) cu formare de amalgame cu temperaturi de topire mai joase decît a metalului pur, care se separă.

Grupa sodiului formată din metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, care au afinitate mare pentru mercur, formînd compuși intermetalici, uneori cu temperaturi de topire mult mai înalte decît ale componenților.

2.4.2. Procedeul cu schimbători de ioni

Acesta permite să se separe metalele care se găsesc în soluții în cantități infime. Acest procedeu se aplică mai ales pentru separarea metalelor rare din minereuri complexe și sărace, de exemplu, separarea lantanidelor, me-

talelor platinice, precum și pentru eliminarea impurităților din soluțiile mai concentrate.

Se utilizează schimbători de ioni naturali și sintetici: zeoliți, permutiți, cărbuni sulfonați, rășini schimbătoare de ioni (cationiți = schimbători de cationi, conțin grupele — SO_3H, —COOH sau —OH; anioniți = schimbători de anioni, conțin grupele $-NH_2$, NH sau N). Cationiții se utilizează sub formă R.H sau R.Na, iar anioniții sub formă R.OH sau R.Cl(R = restul moleculei — macromoleculă). Schimbătorii de ioni se prepară sub formă de granule cu diametrul de 0,3—1,2 mm.

Pe o coloană de cationit se trece soluția care conține ionul M^{n+} și care va fi reținut pe coloană pînă la epuizarea capacității sale de reținere. Astfel are loc reacția:

$$RH + MX \rightarrow RM + HX.$$

Cu cît sarcina ionului M^{n+} este mai mare, cu atît legarea lui de cationit este mai puternică. Ionii diferiți nu sînt reținuți cu aceeași forță.

Cationii fixați pe rășină se eluează cu un reactiv potrivit:

$$RM + Hy \rightarrow RH + My \text{ (solubil)}.$$

2.4.3. Extracția cu dizolvanți nemiscibili sau parțial miscibili

Se bazează pe solubilitatea diferită a componenților în unul sau mai mulți dizolvanți. Astfel are loc o repartiție a unui component între doi solvenți diferiți, de exemplu, apă-solvent organic. La acest procedeu își găsește aplicație legea de distribuție a lui Nernst, după care:

$$\text{Coeficientul de distribuție} = \frac{\text{C solvent organic}}{\text{C apă}} = \text{constant}.$$

Pentru executarea extracției se folosesc diferite dispozitive. Extracția repetată cu cantități mici de solvent organic este procedeul cel mai potrivit la scară de laborator. Industrial se folosesc extractoare cu mai multe etaje, centrifuge, procedeu în contracurent ș. a. Ca solvenți organici se utilizează: eteri, alcooli, cetone superioare, esteri (tributilfosfat ...), amine, derivați halogenați (CCl_4, $CHCl_3$) etc.

2.5. OBȚINEREA METALELOR EXTRAPURE

Metalele extrapure au proprietăți deosebite decît cele de puritate tehnică obișnuită. De exemplu, pentru metalele utilizate în electronică se cere așa-numita *puritate electronică;* pentru scopuri speciale de energetică nucleară se cer metale de *puritate nucleară*, de exemplu, zirconiu fără urme de hafniu.

Azi se pot obține metale ce pot atinge puritatea de 99,999 pînă la 99,9999999%, deci impuritățile se micșorează de la $1 \cdot 10^{-3}\%$ pînă la $1 \cdot 10^{-7}\%$.

De exemplu, *siliciul pentru tranzistori* conține mai puțin de un atom străin, activ electric, la un miliard de atomi de siliciu (deci $1 : 10^9$). Aceasta ar fi cel mai înalt grad de puritate atins pînă în prezent.

Pentru obținerea unui metal cu grad înalt de puritate se pleacă de la o combinație a lui, de cea mai mare puritate sau de la un metal de calitate mai puțin superioară care se afinează repetat. La aplicarea procedeelor de purificare, trebuie avut în vedere și puritatea vaselor, stabilitatea materialului din care acestea sînt confecționate și care pot impurifica substanța urmărită. Ca metode de purificare se utilizează:

1. Precipitarea repetată a compușilor insolubili ai metalului dat. Repetarea precipitării este însă limitată și se cer ca reactivii la rîndul lor să fie foarte puri.

2. Precipitarea impurităților cu un *colector*, adăugat, care coprecipită impuritatea.

3. Procedee hidrometalurgice (cristalizări fracționate repetate, schimbători de ioni, extracție cu solvenți).

4. Procedeul cu iodură van Arkel — de Boer.

5. Electroliza de blocaj (cu catod de mercur).

6. Topirea în vid sau în atmosferă de gaz rar (heliu, argon). În vid se elimină O_2, N_2, H_2 reținute de metale.

7. Procedeu de disproporționare.

8. Topire zonară.

Deoarece despre unele dintre aceste metode s-a relatat mai înainte, se vor trata pe scurt ultimele două procedee.

2.5.1. Procedeu prin disproporționare

Unele halogenuri metalice, la temperatură mai înaltă, formează subhalogenuri volatile, care se descompun la temperaturi mai joase. De exemplu, $AlCl_3$ ($AlBr_3$ sau AlF_3) prin încălzire în prezență de aluminiu metalic — în vid parțial — dă o subclorură de aluminiu, care cînd se răcește, se descompune în aluminiu extrapur și $AlCl_3$:

$$2AlCl_3 + Al \underset{\text{răcire}}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftharpoons}} 3AlCl_2$$

sau

$$AlCl_3 + 2Al \underset{\text{sub } 800\,^\circ C}{\overset{\text{temp. înaltă}}{\rightleftharpoons}} 3AlCl$$

Tot așa

$$ZrCl_4 + Zr \underset{660^\circ}{\overset{420^\circ}{\rightleftharpoons}} 2ZrCl_2$$

În același mod se prepară Ga, In și Ge de mare puritate.

2.5.2. Topire zonară

Topirea zonară este un fel de cristalizare fracționată și se utilizează mai ales pentru obținerea materialelor semiconductoare. În acest procedeu, o bară metalică de puritate obișnuită se încălzește pe o zonă foarte îngustă. Practic bara se deplasează în cuptorul de încălzire. În acest mod impuritățile sînt deplasate de la un capăt la altul al barei. Deplasarea barei în zona de încălzire se face foarte lent și repetat, prin aceasta se deplasează de-a lungul barei zona îngustă topită. Impuritățile cu coeficient de distribuție mai mic decît unu se deplasează spre un capăt, iar impuritățile cu coeficient mai mare decît unu, se deplasează spre capătul opus. După un număr de treceri prin zona de topire, la un capăt al barei se obține o zonă pură, la mijloc bara are o compoziție uniformă, iar la celălalt capăt, o zonă bogată în impurități. Acest capăt al barei se taie și se purifică din nou chimic și apoi se repetă topirea zonară.

Încălzirea zonei înguste de topire se face, fie cu rezistențe electrice, fie cu curenți de inducție de înaltă frecvență (pentru Be, Ge, Si ...). Astfel se evită supraîncălzirea, iar topitura se agită electromagnetic. Încălzirea se mai poate face prin bombardare cu electroni, aplicată în cazul metalelor platinice, Mo, W, Ta, B. În acest caz se lucrează fie în vid, fie în atmosferă de heliu sau argon. Materialele din care sînt făcute nacelele, creuzetele (grafit, SiO_2, Al_2O_3 sau BeO), trebuie să fie de o puritate deosebită.

Pentru semiconductori se cere ca impuritățile să fie sub $10^{-9}\%$. La germaniu, impuritățile necesare de P, As sau Sb se elimină pînă la $10^{-7}\%$. Eliminarea borului este mult mai greoaie și rămîne limitată. Prin topire zonară se purifică: Fe, Al, Cu, Pb, Sn, Bi, Sb, Ti, Zr, W, U, Re.

Compușii intermetalici, cum sînt GaAs sau InSb, necesită o purificare atît a fiecărui metal în parte, cît și a compușilor formați. Uneori se purifică mai întîi anumite combinații ale unui metal prin topire zonală, apoi se reduce combinația astfel purificată. De exemplu, se purifică mai întîi $InCl_3$, de $PbCl_4$ și $SnCl_4$, și apoi $InCl_3$ se reduce la indiu metalic, ceea ce nu se poate face direct cu indiul tehnic.

Capitolul 3

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI MECANICE ALE METALELOR

3.1. GENERALITĂȚI

În stare compactă (bloc, bară, placă, foaie, foiță, granule, fire), majoritatea metalelor sînt colorate de la alb la cenușiu, deci ele absorb proporțional toate radiațiile luminii albe (spectrul continuu). Excepție în privința culorii o fac: cesiul — alb - auriu; aurul — galben-auriu caracteristic; cuprul — galben-roșcat arămiu; plumbul — alb cu reflexe albăstrui; bismutul — alb cu reflexe roz.

Metalele sub formă de pulberi fine apar colorate de la cenușiu-închis pînă la negru, datorită absorbției luminii; Zn, Sn, W ... pulberi cenușii închise; Fe, Re, Mo, Pt, Pd, Os, Ir ... pulberi negre. Excepție prezintă aluminiul și magneziul — pulberi alb-argintii; aurul — pulbere galbenă; cuprul — pulbere roșiatică-neagră.

Metalele în stare compactă reflectă lumina și prezintă *luciul caracteristic* metalic: Ag, Au, Cu, Sn, Cr, Ni — totdeauna; metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, Pb, Zn ... numai cînd sînt proaspăt preparate sau în tăietură proaspătă iar Mg, Al, Cu, Au prezintă luciu metalic și sub formă de pulberi fine.

Deoarece nu permit trecerea radiațiilor luminoase, metalele sînt opace. Datorită structurii metalice caracteristice, ele absorb întreaga energie luminoasă și o transformă în energie calorică. Un obiect metalic expus mai mult timp la lumina solară, în timp de vară, se încălzește atît de mult încît nu se poate pune mîna pe el, frige.

Masa atomică a elementelor metalice (baza de referință $^{12}C = 12{,}000\,000$) crește în perioadă de la stînga spre dreapta, iar în grupe de sus în jos, în paralel cu numerele de ordine, cu excepția inversiunilor Co-Ni, Th-Pa ...

Razele atomice ale elementelor metalice, determinate cu ajutorul razelor X și exprimate în Ångstromi, sînt cuprinse între 1 și 3 Å. Aceste raze reprezintă jumătate din distanța centrelor atomilor care se ating. Pentru metalele cu număr de coordinare mai mic decît 12, valorile razelor atomice

sînt mai mici. În grupe, razele atomice cresc odată cu numărul atomic:

	$_{29}Cu$	$_{47}Ag$	$_{79}Au$
rÅ	1,27	1,44	1,44
	$_{30}Zn$	$_{48}Cd$	$_{80}Hg$
rÅ	1,37	1,52	1,55

În perioade, razele atomilor metalelor de la extremități prezintă valorile cele mai mari, iar atomii metalelor din grupa a VIII-a au razele cele mai mici (fig. 14).

În perioadele V și VI, valorile razelor atomice, comparate între ele, sînt foarte apropiate, deși atomii elementelor metalice din perioada a VI-a conțin un număr mare de electroni, deoarece aceștia sînt atrași mai puternic de către nucleu. Din acest motiv, elementele metalice din aceste două serii tranziționale (din perioadele V și VI) sînt mai asemănătoare între ele, decît cu elementul corespunzător din prima serie tranzițională (din perioada a IV-a).

La *lantanide* și *actinide* se constată o scădere continuă a razelor atomice odată cu creșterea numărului atomic, datorită creșterii continui a sarcinii nucleului, comparativ cu schimbarea mică a învelișului exterior electronic. Aceasta din cauză că electronul distinctiv se găsește pe orbitalii *f*, din stratul antipenultim (n—2) *f*.

Razele ionice ale metalelor s-au stabilit empiric pe baza relațiilor dintre potențialul de ionizare, razele atomilor și sarcinile ionilor (V. M. Goldschmidt, 1926, Linus Pauling, 1927, L. H. Ahrens, 1952). În grupe, pentru ioni metalici cu aceeași sarcină, razele ionice cresc cu numărul atomic. De exemplu:

raza ionică	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Å	0,31	0,65	0,99
	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
	1,13	1,35	1,40

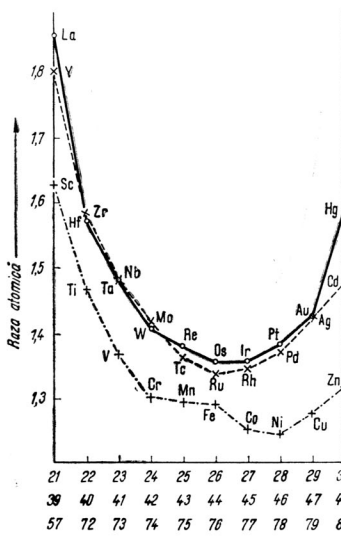


Fig. 14. Variația razelor atomilor metalelor în perioadele 4, 5 și 6.

În perioade, cînd cresc sarcinile ionilor de la 1 + la 6 +, scade raza ionică:

	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}
raza ionică Å	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52

Anionii monoatomici, care primesc electroni, au razele ionice mai mari decît atomii respectivi, iar cationii, care cedează electroni, au razele ionice mai mici decît atomii respectivi (tab. 4).

Tabela 4

Compararea razelor anionilor și cationilor monoatamici

	$_{9}F$	$_{17}Cl$	$_{35}Br$	$_{53}J$	
Raza atomică Å (raza covalentă)	0,72	0,99	1,14	1,35	
Raza ionică X Å	1,36	1,81	1,95	2,16	
	$_{31}Li$	$_{11}Na$	$_{19}K$	$_{37}Rb$	$_{55}Cs$
Raza atomică Å	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67
Raza ionică M Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69

Volumul atomic al metalelor variază periodic și se calculează în cm^3 pe atom-gram, rezultînd din raportul:

$$V_{at} = \frac{\text{masa at.}}{\text{densitate}}.$$

Volumul atomic variază cu temperatura. În grupe, volumul atomic crește cu numărul atomic.

Metalele alcaline au volumul atomic cel mai mare, iar elementele din grupa a VIII-a, -volumul atomic cel mai mic (fig. 15).

Pentru metalele tranziționale volumul atomic, ca și razele atomice, prezintă diferențe mici între elementele din perioadele V și VI, distanțîndu-se de elementele corespunzătoare din perioada a IV-a (tabela 5).

Densitatea sau masa specifică a metalelor este dată de raportul

$$D = \frac{masa\ at.}{volum\ at} \text{ în g/cm}^3$$

la temperatura dată.

Densitățile variază de la metal la metal, proporțional cu masa atomică și invers proporțional cu volumul atomic. Densitatea scade cu creșterea temperaturii, deoarece crește volumul. Densitatea tinde spre o valoare limită, cînd temperatura tinde spre 0°K.

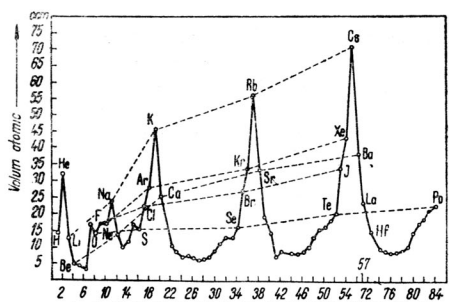


Fig. 15. Variația periodică a volumului atomic în funcție de Z (numărul atomic).

Tabela 5

Variația volumului atomic în grupe

Perioada IV	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn
Vol. at. Å	10,64	8,3	7,3	7,4
Perioada V	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc
Vol. at. Å	14,0	10,8	9,4	8,6
Perioada VI	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re
Vol. at. Å	13,7	10,9	9,5	8,8

În perioade, densitatea crește de la extremitățile perioadelor către mijlocul lor, spre grupa a VIII-a deci invers cum variază razele atomice.

Densitățile elementelor metalice variază între limitele $D = 0{,}53$ pentru litiu, pînă la $D = 22{,}70$ pentru osmiu. Metalele cu $D < 5$ sînt denumite *metale ușoare*, cele cu $D_4 > 5$, *metale grele*. Ținînd seamă de densitate, metalele se pot grupa după cum urmează:

Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, care cristalizează în sistem cubic centrat (c.c.) sau cubic cu fețe centrate (c.f.c.) au raza atomică mare și densitatea relativ mică (tabela 6).

Tabela 6

Elemente metalice cu raza atomică mare și densitate mică

Metalul	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
forma crist.	*c.c.*	*c.c.*	*c.c.*	*c.c.*	*c.c.*	*c.f.c.*	*c.f.c.*	*c.f.c.*
Raza atom. Å	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67	1,97	2,15	2,22
Densitatea (g/cm³)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	1,55	2,6	3,5

Metalele cu 18 electroni în stratul penultim și care au rază atomică medie și densitatea destul de mare (tabela 7).

Metalele tranziționale au rază atomică relativ mică și densitate mare (tabela 8).

Tabela 7

Metale cu rază atomică medie și densitate destul de mare

Metalul	Cu	Ag	Zn	Cd	In	Sn
Forma crist.	*c.f.c.*	*c.f.c.*	*h.c.*	*h.c.*	*s.*	*s.*
Raza at. Å	1,28	1,44	1,38	1,54	1,66	1,62
Densitatea(g/cm³)	8,96	10,5	7,14	8,65	7,31	7,30

Tabela 8

Metale cu rază atomică medie și densitate mare

Metalul	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Forma crist.	*h.c.*	*c.c.*	*c.c.*	*h.c.*	*h.c.*	*c.f.c.*	*c.f.c.*	*c.f.c.*	*s.*
Raza at. Å	1,58	1,46	1,39	1,37	1,35	1,36	1,38	1,44	1,57
Densitatea (g/cm³)	13,1	16,6	19,3	21,0	22,7	22,5	21,4	19,3	13,6

3.2. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE METALELOR

Proprietățile mecanice ale metalelor se consideră după rezistența pe care o opun acțiunii dinamice sau statice față de o forță din afară. Se pot deosebi astfel, metale moi, dure, casante, maleabile, ductile, tenace, elastice, rigide. Fiecare metal poate să întrunească deodată cîteva din aceste proprietăți. Metalele pure au alte proprietăți mecanice decît metalele care în mod obișnuit conțin diferite impurități. De exemplu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W etc. cînd sînt impurificate cu carburi sînt mult mai dure. Unele metale se prelucrează ușor la rece sau la cald, altele se prelucrează foarte greu chiar la cald.

Duritatea este rezistența la zgîriere sau la pătrunderea unui vîrf ascuțit în masa metalului și se măsoară prin *deformarea* permanentă a metalului, rămasă după efectuarea probei. Astfel măsurată, duritatea se exprimă în unități Brinell sau Rockwell sau Vickers, după autorii aparatelor folosite.

Duritatea Brinell reprezintă cîtul dintre forța cu care se presează static o bilă mică de oțel extradur și aria în mm² a adînciturii în formă de calotă care se imprimă pe suprafața plană a metalului. Numeric reprezintă kg/ mm². Exemplu de durități Brinell:

Ca	Sn	Al	Cu	Mn	Re	V
0,015	4,2—5,2	16—20	37—42	210	250	264 kg/mm²

Duritatea metalelor se mai poate exprima și după scara mineralogică a lui Mohs (tabela 9). Metalele de la extremitățile sistemului periodic au duritate mai mică, iar V, Nb, Ta, W, Re, Ir sînt cele mai dure. Din metalele dure se confecționează aparate și scule pentru prelucrarea altor metale, cu durități mai mici.

Tabela 9

[Scara de durități mineralogică după Mohs

1. Talc (Zn 1,1);	6. Feldspat (Rh);
2. Ghips (Bi 2,1; Al 2,6);	7. Cuarțul (Ta, W, Os) (V 7,5);
3. Calcita (Cu 3);	8. Topaz
4. Fluorina (Be 4);	9. Corindon;
5. Apatita (Cr, Mn, Fe, Ni)	10. Diamant.

Deformările produse metalelor de forțe exterioare pot fi *elastice*, adică dispar după îndepărtarea sarcinei și pot fi *plastice* sau *permanente*. La deformarea *elastică* se modifică distanța între atomii rețelei cristaline, dar revine la starea inițială. La deformarea *plastică* unele părți ale cristalului se deplasează în raport cu alte părți și rămîn deformate, deci nu mai revin după încetarea acțiunii care le-a provocat. Elasticitatea și plasticitatea cresc la încălzire, de aceea metalele se prelucrează mai ales la cald.

Maleabilitatea este proprietatea pe care o au metalele de a putea fi trase în foi (laminare) la o temperatură mai joasă decît punctul lor de topire. Totuși, viteza de oxidare limitează temperatura maximă de încălzire. Maleabilitatea depinde de structura cristalină a metalelor, cele mai maleabile

sînt metalele cristalizate în sistemul cubic cu fețe centrate (c.f.c.) sau hexagonal compact (h. c.). În ordine descrescîndă, cele mai maleabile metale sînt: Au, Ag, Pt, Cu, Sn, Pb, Zn, Al, Fe ...

Ductilitatea este proprietatea metalelor de a putea fi trase în fire. Dacă metalele sînt maleabile și *tenace*, ele sînt și ductile. Cele care prezintă numai una din aceste proprietăți nu sînt ductile (Pb, oțelul călit ...). *Trefilarea* este operația de tragere în fire a unui metal printr-o filieră. Trefilarea se execută de obicei la rece, ulterior firul este supus unui tratament termic.

Tenacitatea unui metal este rezistența la tracțiune pînă în momentul ruperii. Tenacitatea se manifestă la întindere, compresiune, torsiune, încovoiere etc. Metalele care au tenacitatea mică sînt *fragile* sau *casante* (de ex., Sb, Bi ...).

Metalele cu structură monocristalină sînt mult mai moi, mai ductile, dar mai puțin rezistente la rupere, decît metalele cu structură policristalină. La ruperea prin tracțiune a unui monocristal se formează suprafețe lucii, care sînt chiar planurile paralele de atomi ale rețelei. Nu se formează suprafețe granulare sau fibroase ca la un metal obișnuit. Planurile paralele de atomi (planuri de *clivare* sau alunecare), existente pe întinderi mari, se pot ușor deplasa unele față de altele și tocmai acestui fenomen se datorește ductilitatea mare a monocristalelor.

Monocristalele metalice sînt *anizotrope*, adică nu se deformează cu aceeași ușurință în toate direcțiile. Metalele obișnuite cu structură policristalină sînt aproape *izotrope*, adică au proprietăți aproape identice în toate direcțiile. Forța deformantă nu se exercită numai asupra unei singure suprafețe mari, deoarece cristalitele au orientări diferite, iar diferențele de direcție se compensează.

Proprietatea fizică a unor metale de a se deforma cît mai puțin sub acțiunea unor forțe exterioare relativ mari, se numește *rigiditate*.

Compresibilitatea este micșorarea volumului la creșterea presiunii exterioare. Metalele alcaline sînt cele mai compresibile, iar metalele din grupa a VIII-a, cele mai puțin compresibile.

Prin *tratamente mecanice* (forjare, presare, laminare, trefilare) și *tratamente termice* (călire, recoacere, revenire ...) sau prin variația compoziției aliajului, metalurgia modernă caută să obțină metale (aliaje) cu proprietăți

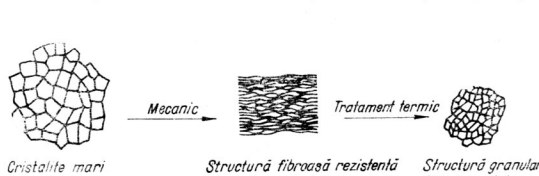


Fig. 16. Modificarea structurii unui metal prin forjare urmată de un tratament termic.

variate potrivite unor scopuri determinate. Prin operațiile menționate se modifică, în mod controlat, structura cristalină a metalelor, obținîndu-se cristalite de mărimea și orientarea cea mai potrivită scopului urmărit (fig. 16). Schimbarea de structură, în timpul tratamentului termic, este o dovadă că atomii metalului difuzează ușor la temperatură mai înaltă, suferind rearanjări în rețeaua cristalină.

3.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE METALELOR

Căldura latentă de topire este cantitatea de căldură absorbită de 1 g de substanță pentru a trece din stare solidă în stare lichidă (topire) și se exprimă în cal/g. De exemplu:

	Al	Fe	Cr	Na	K	Pb
cal/g	79,6	65,65	32	31,7	15,7	5,86 etc.

(*Căld. latentă de topire*) · (*masa atomică*) = *Căldura atomică de topire* exprimată în Kcal/at.g.

Temperatura de topire a metalelor este cuprinsă între −38°,84 C pentru Hg și 3410°C pentru W. Metalele ușor fuzibile sînt Hg, Cs, Ga, In, Sn, Pb, iar metalele greu fuzibile, cele mai refractare sînt: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rh, Os, Ir, Pt ...

În perioade, temperaturile de topire (°C) ale elementelor metalice cresc de la extremitățile perioadelor spre mijlocul lor (tabela 10).

Tabela 10

Temperaturile de topire °C a unor elemente metalice

I A	II A	V B	VI B	VII B	I B	II B
K(63,5)	Ca(845)	V(1715)	Cr(1700)	Mn(1247)	Cu(1083)	Zn(420)
Rb(39)	Sr(757)	Nb(2420)	Mo(2600)	—	Ag(960)	Cd(320)
Cs(28,5)	Ba(710)	Ta(3010)	W(3400)	Re(3150)	Au(1063)	Hg(−39)

Temperatura de topire scade de sus în jos în interiorul grupelor I, II principale și II, III secundare, dar crește în același sens în grupele secundare IV, V, VI, VII, VIII.

Căldura latentă de vaporizare este cantitatea de căldură necesară pentru ca 1 g de metal topit să treacă în stare de vapori. Se exprimă în cal/g sau kcal/at.g.

Temperatura de fierbere a metalelor variază de la 357°C pentru mercur pînă la 5930°C pentru wolfram, la presiunea normală.

În grupele principale și grupa a II-a secundară, temperatura de fierbere scade de sus în jos, iar în grupele secundare invers. Metalele cu cele mai ridicate temperaturi de fierbere se găsesc în perioada a șasea: Hf, Ta, W, Re, Os, cu p. f. peste 5000°C.

Căldura specifică diferă de la metal la metal, variază cu temperatura și este invers proporțională cu masa atomică.

(Căldura specifică) · (masa atomică) = *Căldura atomică* $\simeq 6{,}4$ după Dulong și Petit.

Dilatarea termică la metale depinde de volumul atomic și de aceea este diferită de la metal la metal. Metalele alcaline se dilată mult, iar cele din grupa a VIII-a se dilată puțin.

Conductibilitatea termică este fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalului, de la atom la atom, prin vibrația lor și a electornilor din benzile de conductibilitate, fără deplasare de masă.

Conductibilitatea termică specifică sau *conductivitatea termică* se măsoară prin cantitatea de căldură ce se propagă în timp de o secundă, printr-un cm^3 de metal, la încălzire cu 1°C și variază în același sens cu rezistența electrică specifică. Se exprimă în *cal.* $cm^{-1}.s.^{-1}.$ $grad^{-1}$. În general, conductibilitatea termică scade cu ridicarea temperaturii. Cîteva exemple sînt date în tabela 11.

Tabela 11

Variația conductibilității termice în funcție de temperatură

	0°C	100°C		0°C	100°C
Ag	1,00	0,992	Fe	0,21	0,151
Cu	0,94	0,908	Ni	0,142	0,138
Au	0,75	0,703	Pb	0,08	0,08
Al	0,55	0,492	Hg	0,0148	0,0190

Conductibilitatea electrică se datorește electronilor din benzile de conducție ale metalelor. Acești electroni transmit electricitatea prin metal fără transfer de substanță și fără schimbări chimice. Metalele sînt conductori de ordinul I și opun o rezistență mică la trecerea curentului electric. Conductibilitatea metalelor este de sute de mii de ori mai mare decît aceea a electroliților, care are loc cu transfer de substanță.

Conductibilitatea electrică specifică sau *conductivitatea electrică* depinde de concentrația electronilor liberi din benzile de conducție și de aceea diferă de la metal la metal. Conductibilitatea electrică a metalelor scade pe măsură ce crește temperatura (invers ca la electroliți) datorită vibrațiilor din ce în ce mai puternice a nucleelor (ionilor) din nodurile rețelei cristaline, care fac ca electronii să se deplaseze mai greu și unda electrică să se transmită mai încet.

Supraconductibilitate. Cea mai mare conductibilitate electrică a metalelor se manifestă la temperatura de 0°K, deoarece în această condiție vi-

brațiile atomilor încetează sau devin extrem de mici ca amplitudine, iar metalele nu mai opun rezistență la trecerea curentului electric, unele din ele devenind *supraconductibile*. Acest fenomen se manifestă la elementele indicate în tabela 12. La temperaturile joase aproape de 0° K, metalele care devin supraconductibile prezintă anumite temperaturi de trecere, exprimate în °K; Zn și Zr la 0,7°K; Al și Ti la 1,1°K; Ta și Tl la 2,4°K; Hg la 4,1°K; Pb la 7,2°K etc.

Tabela 12

Elementele metalice la care se manifestă supraconductibilitatea

II B	III B	IV B	IV B	V A
Zn Cd Hg	Al Ga In Tl	Ti Zr Hf Th	— Sn Pb	V Nb Ta

Rezistența specifică (rezistivitatea) depinde de natura metalului și reprezintă rezistența unui conductor cu lungime de 1 m și secțiune 1 mm², la temperatura de 0°C. Conform legii lui Ohm

$$R = \frac{E}{J} = \rho \frac{l}{s}, \quad \rho = \textit{rezistivitate}$$

Conductanța metalului este inversul rezistenței

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} \qquad \frac{1}{\rho} = \textit{conductivitate}$$

și se exprimă în ohmi reciproci; Ohm^{-1}. cm^{-1}.

Cu cît ρ este mai mic cu atît metalul este mai bun conductor electric (tabela 13).

Tabela 13

Rezistența electrică specifică a cîtorva metale

Metalul:	Ag	Cu	Au	Al	W	Zn
$\rho \cdot 10^6$ la 0°C	1,47	1,692	2,44	2,63	4,91	5,75
Metalul:	Fe	Cr	V	Ba	Hg	Bi
$\rho \cdot 10^6$ la 0°C	8,8	13	20,9	60	94,07	101

Dacă mercurul are rezistivitate 94,07 și se consideră conductibilitatea sa 1 (1 m/1mm²), atunci conductibilitate maximă vor avea elementele:

Ag	Cu	Au	Al
63,9	55,6	38,5	35,7

Legea Wiedemann-Frantz arată că raportul dintre conductibilitatea termică și conductibilitatea electrică este aproximativ constant, pentru, toate metalele, cînd temperatura se menține constantă. De exemplu:

Ag	Cu	Au	Al	Na	Hg
1,47	1,59	1,83	1,44	1,43	1,39

Efectele calorice și electrice sînt în strînsă legătură. Acest lucru s-a folosit pentru construcția termocuplelor care servesc la măsurarea temperaturilor înalte. Acestea sînt formate din două fire de metale diferite, sau un metal și un aliaj de al său, sudate la un capăt și izolate unul de altul, de-a lungul lor. La încălzire, la locul sudurii cuplului rezultă o diferență de potențial între capetele libere ale firelor. Între forța electromotoare astfel creată și temperatură există o corespondență. Măsurarea se face cu *milivoltmetru* sau *microvoltmetru*, pe care se notează temperaturile corespunzătoare milivolților (microvolților).

Electronegativitatea este forța cu care un atom în moleculă atrage asupra lui norul electronic. Valoarea ei permite o exprimare cantitativă a caracterului legăturilor între limitele de *electrovalență pură* și *covalență pură*.

O măsură a electronegativității poate fi dată de *energia* de *ionizare I* și *afinitatea pentru electron A* (după Mulliken)

$$X_A = {}^1/_2(I_A + E_A),$$

unde:

I_A = energia necesară pentru a desprinde un electron dintr-un atom sau dintr-un ion — potențial de ionizare al lui A.

E_A = energia necesară pentru a alipi un electron la un atom pentru a forma un ion negativ — afinitate pentru electron a lui A.

Pentru ionizare se consumă energie, iar pentru alipirea unui electron la un atom neutru se degajă energie. Cu cît un atom este mai electronegativ, cu atît valoarea lui I_A este mai mare, mai pozitivă, iar E_A mai negativ.

Diferența dintre I_A și E_A a unui element poate servi ca o măsură a electronegativității. Această diferență ($x_A = I_A - E_A$) reprezintă energia necesară pentru a trece de la ionul negativ al unui element la ionul său pozitiv, prin îndepărtarea a doi electroni.

După L. Pauling, diferența x a unui element oarecare se raportează la cea a litiului ca etalon, obținîndu-se astfel o scară a electronegativității relative dată prin expresia:

$$x = \frac{I_A - E_A}{I_{Li} - E_{Li}}$$

unde $I_{Li} = 5{,}39$ iar $E_{Li} =$ zero.

Tabela 14

Electronegativitatea elementelor (după Pauling)

H							He
2,1							—
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0(4,2)	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	—
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,8	1,0	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	—
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	—
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,7	0,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2	—
Fr	Ra	Ac					
0,7	0,9	1,1					

Elementele metalice tranziționale:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1,3	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9

Lantanidele și actinidele:

Ce, Pr, Gd, Yb toate = 1,1

Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Lu toate = 1,2

Pm, Eu, Dy = ?	Th	Pa	U	Np
	1,3	1,5	1,7	1,3

În tabela 14 se dau electronegativitățile relative pentru toate elementele din sistemul periodic, calculate de L. Pauling. Fluorul este cel mai electronegativ element ($x = 4$), iar metalele alcaline au electronegativitate mai mică decît unu. Atomii cu electronegativitate mare au tendința de a primi electroni, la cei cu electronegativitate mică se accentuează tendința de a ceda electroni.

O diferență mare între electronegativitățile relative a două elemente indică formarea unei *legături ionice*, ele reacționează mai ușor, avînd căldură de formare mare și respectiv stabilitatea mare. Cu cît această diferență este mai mică, între cele două elemente se realizează *legătura covalentă*. Între elementele metalice, cu valori mici ale electronegativității lor, se formează *legături metalice*. Pentru combinațiile simple cu legături parțial ionice, parțial covalente (legături polare) se poate aprecia procentul de electrovalență din diferența electronegativităților relative, așa cum se poate vedea în tabela 15. Prin urmare, electronegativitatea este un factor care poate caracteriza comportarea unui atom la unirea lui cu alți atomi.

Tabela 15

Caracterul ionic în procente pentru o legătură chimică simplă (după tabele E.H. Sargent)

Diferența în electronegativitate					0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Caracterul ionic %					0,5	1	2	4	6	9	12	13
Dif. elng.		0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9
% ionic		19	22	26	30	34	39	43	47	51	55	59
Dif. elng.	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
% ionic	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92

3.4. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE METALELOR, ALIAJELOR ȘI COMBINAȚIILOR LOR

Sub acțiunea unui cîmp magnetic orice substanță își manifestă proprietățile sale magnetice — adică sub influența forței cîmpului tinde să se deplaseze. În acest caz sînt posibile două situații: substanța este respinsă în cîmpul magnetic neomogen spre regiunile densităților mici a liniilor de forță, sau substanța este atrasă în regiunea de densitate maximă a liniilor de forță. În primul caz, se spune că substanța din care este format corpul este *diamagnetică*, în al doilea caz, substanța este *paramagnetică*.

O altă categorie de substanțe care manifestă un paramagnetism deosebit mai accentuat sînt atrase spre unul din polii magnetului.

Aceste proprietăți se manifestă îndeosebi la Fe, Co, Ni și de aceea ele se numesc substanțe feromagnetice.

Susceptibilitatea magnetică, notată $\chi(Khi)$, reprezintă momentul magnetic dobîndit de 1 gram substanță într-un cîmp de un gauss.

Pentru a compara diferitele substanțe între ele susceptibilitatea magnetică se raportează la un mol, la un atom-gram sau la un ion-gram, obținînd respectiv *susceptibilitatea magnetică molară* χ_m, atomică χ_a, sau ionică χ_i, care reprezintă produsul dintre susceptibilitatea magnetică, definită ca mai sus și masa moleculară, atomică sau ionică: $\chi_m = \chi \cdot M$ sau $\chi_a = \chi \cdot$ *atom-gram* sau $\chi_i = \chi \cdot$ *ion-gram*.

Susceptibilitatea magnetică a substanțelor se măsoară cu ajutorul unui dispozitiv experimental adecvat (fig. 17). În acest aranjament experimental, forțele de atracție sau respingere a corpului din cîmpul magnetic se manifestă printr-o creștere sau scădere aparentă a greutății corpului studiat.

Susceptibilitatea diamagnetică are valori negative mici (ordin de mărime $10^{-6} \ldots 10^{-5}$ unități C.G.S.) și este independentă de temperatură. Totuși, substanțele diamagnetice, introduse într-un cîmp magnetic, dobîndesc un *moment magnetic indus*.

Susceptibilitatea paramagnetică este mai mare decît cea diamagnetică, are valoare pozitivă, cu ordin de mărime 10^{-5} ... 10^{-3} și variază *invers proporțional* cu temperatura absolută. Substanțele paramagnetice au un *moment magnetic permanent*.

Proprietățile magnetice se pot explica dacă se ține seamă de faptul că electronii din atomi au două mișcări: una *de revoluție* (se rotesc în jurul nucleului) și una de *spin* (se rotesc în jurul propriei lor axe), ca și planetele în sistemul solar.

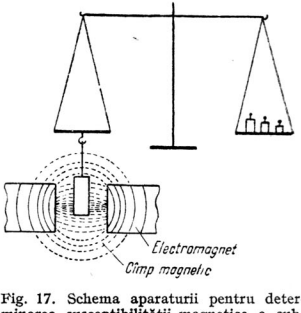


Fig. 17. Schema aparaturii pentru determinarea susceptibilității magnetice a substanțelor (după metoda Gouy).

Orice electron în mișcarea sa în straturile electronice ale unui atom sau ion, poate fi considerat ca un curent circular și poate fi asemuit cu un magnet minuscul elementar, care are un *moment magnetic orbital* și un *moment magnetic de spin*, ceea ce formează *momentul magnetic rezultant* al electronului din atom.

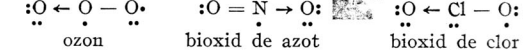
Momentul magnetic al unui sistem (atom, ion, moleculă) este *rezultanta* (suma vectorială) momentelor electronilor săi.

Momentele magnetice ale electronilor, atunci cînd se află doi cîte doi în orbitalii atomici sau moleculari, se compensează reciproc. Așa se prezintă ionii elementelor din grupele principale, Na^+, Ca^{2+}, O^{2-}, Cl^- etc., care au configurație de gaz rar, avînd toți orbitalii ocupați cu cîte doi electroni cu spin opus. Astfel de ioni nu au un moment magnetic permanent, ci sînt diamagnetici. Tot diamagnetice sînt și *moleculele covalente* ale elementelor H_2, N_2, Cl_2 ..., ale combinațiilor CO_2, SO_2, HCl gazos, PH_3 ... și moleculele a foarte numeroase substanțe organice, deoarece au toți orbitalii ocupați cu cîte doi electroni cu spin antiparalel.

Atomii, ionii sau moleculele care au unul sau mai mulți orbitali ocupați cu cîte un singur electron, posedă un moment magnetic permanent, sînt *paramagnetici*. Așa sînt atomii liberi H, Cl, Br sau unii derivați nestabili ai moleculelor covalente, mai ales din domeniul chimiei organice, care apar adesea ca intermediari în reacțiile chimice și care se numesc *radicali liberi*.

O excepție se manifestă la molecula de O_2, care în stare fundamentală ar trebui să conțină atomii de oxigen legați prin dublă legătură $\ddot{O} = \ddot{O}$, și să fie diamagnetică, la fel ca moleculele de hidrogen, azot sau halogen. În realitate oxigenul molecular este paramagnetic, conținînd doi electroni necuplați $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}} - \dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$.

Moleculele de O_3, NO_2 sau ClO_2, care conțin unul sau doi orbitali ocupați cu cîte un singur electron, sînt paramagnetice:



ozon bioxid de azot bioxid de clor

De asemenea, majoritatea elementelor tranziționale sînt totdeauna paramagnetice, cu unii orbitali $3d$, $4d$ sau $5d$ (în cazul lantanidelor $4f$ și actinidelor $5f$) ocupați cu cîte un singur electron. Prin urmare, într-un atom sau sistem de atomi, în general contează numai momentele de spin ale electronilor celibatari.

După mecanica cuantică, dacă momentul orbital al electronului este nul sau este neglijabil, cum sînt orbitalii s cu simetrie sferică, la substanțele paramagnetice momentul de spin rezultant μ al ionului sau moleculei este dat de expresia

$$\mu = \sqrt{n\,(n+2)},$$

în care n este numărul de electroni necuplați și se măsoară în *magnetoni Bohr*. Valoarea unui magneton Bohr se calculează din relația

$$\frac{e\hbar}{4mc},$$

unde e și m sînt sarcina și masa electronului, c este viteza luminii iar h este constanta universală a lui P l a n k ($h = 6{,}61.10^{-27}$ erg. s) deci

$$1\mu_B = 9{,}3.10^{-27}\ \text{gauss. cm}^3.$$

Pentru moleculele sau ionii cu $n = 1 \ldots 5$, avem

n	1	2	3	4	5
μ	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{15}$	$\sqrt{24}$	$\sqrt{35}$
	1,73	2,83	3,88	4,90	5,92

De exemplu, în perioada a patra din sistemul periodic, se verifică foarte bine formula dată pentru diferiții ioni ai elementelor de tranziție. Micile diferențe se datoresc contribuției momentelor orbitale care au fost neglijate (tabela 16).

Determinarea momentelor magnetice permite stabilirea numărului de electroni necuplați, respectiv al orbitalilor ocupați cu un singur electron, dintr-o substanță (moleculă sau ion).

În cazul metalelor însă, apar unele complicații prin influența reciprocă a atomilor vecini în rețea.

Tabela 16

Momentele magnetice ale unor ioni metalici

n	Ionii	μ_B observat	μ_B calculat
0	K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}	0	0
1	Ti^{3+}, V^{4+}	1,7	1,73
2	V^{3+}	2,4	2,83
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3,8—3,9	3,88
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	4,8—4,9	4,90
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	5,7—5,9	5,92
4	Fe^{2+}	4,9—5,3	4,90
3	Co^{2+}	4,3—5,2	3,88
2	Ni^{2+}	2,6—3,3	2,83
1	Cu^{2+}	1,8—2,0	1,73
0	Cu^+, Zn^{2+}	0	0

Metalele din grupele principale ale sistemului periodic sînt diamagnetice, cu excepția grupelor I, II și III principale, care sînt slab paramagnetice, dar Be și B, cu caracter mai mult nemetalic, sînt diamagnetice.

3.4.1. Paramagnetismul metalelor

Această proprietate este produsă de electronii liberi din benzile de conducție, care prezintă momente magnetice elementare permanente. Sub acțiunea unui cîmp magnetic, momentele elementare tind să se orienteze paralel și în sensul cîmpului. Acestei tendințe se opune acțiunea dezordonatoare a agitației termice. Practic se constată că susceptibilitatea paramagnetică este invers proporțională cu temperatura. La temperaturi mai joase, metalele și alte substanțe prezintă forme de magnetism ordonat (fero- , feri - sau antiferomagnetism) ; posedă o temperatură critică (numită punct Curie sau punct Néel), deasupra căreia ordinea magnetică dispare și apare forma de magnetism dezordonat, care este paramagnetismul.

Metalele tranziționale sînt paramagnetice, cu excepția Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg. Paramagnetismul metalelor tranziționale este mai puternic decît al metalelor din grupele principale. Acest fapt se explică prin aceea că, rețeaua lor este compusă din ioni (atomi) cu un număr crescînd de orbitali ocupați de cîte un singur electron cu spin necompensat, al căror paramagnetism se însumează cu acela al electronilor de conducție. Paramagnetismul crește foarte mult cu numărul atomic, de exemplu, de la scandiu, la mangan, dar metalele care urmează după mangan, cum sînt Fe, Co, Ni sînt feromagnetice.

Paramagnetismul are importanță teoretică și practică, în fizică, chimie, biologie și tehnică. Utilizînd materiale paramagnetice, se construiesc dispozitive de analiză de mare finețe; prin răcire magnetică s-au obținut temperaturi foarte joase; se construiesc generatoare și amplificatoare de microunde de tip maser etc.

3.4.2. Feromagnetism

Unele metale posedă în mod spontan, chiar în absența cîmpului magnetic, un moment magnetic permanent și de aceea sînt atrase de polul unui magnet sau electromagnet.

Corpurile feromagnetice se magnetizează neobișnuit de puternic chiar într-un cîmp magnetic exterior slab. Cu cît crește intensitatea cîmpului magnetic, magnetizarea se apropie de o valoare limită constantă (valoarea de saturație) și corpul devine magnet el însuși.

În magnet există grupe de atomi care posedă momente magnetice permanente (domenii Weiss). Acești atomi se comportă ca niște magneți minusculi, care sînt orientați întîmplător și momentele lor se compensează. Plasînd metalul într-un cîmp magnetic, acești magneți elementari se orientează cu spinii paralel, ca și la substanțele paramagnetice, și se păstrează această orientare și după îndepărtarea cîmpului. Această magnetizare remanentă și intensitatea sa, deosebesc corpurile feromagnetice de cele paramagnetice.

Feromagnetismul se manifestă la Fe, Co, Ni, la cîteva lantanide (Eu, Gd, Tb, Dy, Er) și la unele aliaje ale acestora, chiar cu elemente nemagnetice (C, Si, Al) și mai slab la magnetită, Fe_3O_4. Unele aliaje formate din metale neferomagnetice, cum este de exemplu, aliajul $MnAlCu_{12}$, manifestă un feromagnetism deosebit de puternic.

Feromagnetismul metalelor dispare brusc, cînd metalul este încălzit peste o anumită temperatură, numită punctul Curie: 769°C la Fe, 1075°C la Co, 356°C la Ni, 302°C la Gd, 15°K la Eu.

La punctul Curie și mai sus, datorită mișcărilor termice, electronii cu spinii orientați paralel revin la starea normală de orientare întîmplătoare și corpul devine paramagnetic. După răcire, metalul nu mai este magnet permanent, dar poate fi magnetizat din nou.

La punctul Curie se manifestă o discontinuitate și în variația altor proprietăți (de exemplu, căldura specifică), dar nu se modifică rețeaua cristalină. De aceea se consideră că feromagnetismul este o proprietate a rețelei cristaline și nu a atomilor metalului.

Proprietățile feromagnetice ale metalelor nu depind numai de natura lor, ci și de tratamentul termic sau mecanic la care au fost supuse.

3.4.3. Ferimagnetism

În substanțele ferimagnetice, momentele magnetice ale atomilor se aranjează antiparalel, adică o parte din magneții elementari se orientează paralel într-un sens, iar cealaltă parte, tot paralel, dar în sens opus. Apare astfel un magnetism rezultat din diferența magnetizării celor două grupe de magneți elementari, orientate antiparalel. În consecință, momentele totale în cele două sensuri sînt diferite, astfel că momentul rezultant nu devine nul.

Calitativ substanțele fero- și ferimagnetice se comportă asemănător. Totuși momentul magnetic total în domeniul paramagnetic este mult mai mare la substanțe ferimagnetice decît ar fi de așteptat de la valoarea de saturație în domeniul feromagnetic.

Magnetita, care a fost considerată mai întîi ca substanță feromagnetică, în realitate este ferimagnetică. Cristalul are compoziția chimică Fe_3O_4. Atomii de fier posedă două trepte de oxidare Fe(II) și Fe(III), iar în rețea posedă două stări cristalografice diferite, una în care celula elementară conține opt atomi și alta cu șase atomi.

Magnetitele substituite (spinelli), în tehnică se numesc *ferite*. Feritele au rezistență electrică mare în comparație cu metalele și aliajele feromagnetice, deci conductibilitatea electrică redusă dar proprietăți magnetice superioare. În special magnetitele cu puțin zinc, sau mangan, sau nichel, în loc de Fe(II), au o mare utilizare tehnică. Feritele se întrebuințează în electronică, telecomunicații și automatică.

3.4.4. Antiferomagnetism

Substanțele antiferomagnetice sînt substanțe paramagnetice a căror susceptibilitate magnetică arată un maxim la o temperatură caracteristică, numită *temperatură de tranziție antiferomagnetică* (Néel, 1951). Deasupra acestei temperaturi, numită și *temperatură Néel*, susceptibilitatea magnetică depinde de temperatură. Odată cu scăderea temperaturii, sub temperatura Néel, susceptibilitatea magnetică scade tinzînd spre zero.

Într-o substanță antiferomagnetică, magneții elementari ai atomilor vecini sînt orientați antiparalel în mod spontan, în absența unui cîmp magnetic exterior. (Dacă pentru substanțele feromagnetice orientarea magneților elementari este paralelă (↑↑↑↑↑↑), la substanțele antiferomagnetice orientarea lor este antiparalelă (↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑).

3.4.5. Metamagnetismul

La unele săruri de fier sau mangan, la unele aliaje ca mangan ($MnAu_2$, MnAs), la lantanide etc., metamagnetismul este o formă specifică a proprietăților magnetice. La corpurile cu proprietăți metamagnetice, magneții

elementari sînt aranjați elicoidal în jurul unui ax de simetrie al rețelei cristaline. În planuri paralele pe acest ax, momentele magnetice elementare pot fi considerate paralele, dar direcția lor se modifică de la un plan atomic la altul.

Metamagnetismul se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, la temperaturi joase. De exemplu, pentru dysprosiu, metamagnetismul se manifestă între 85 și 179°K. Cu creșterea temperaturii se atinge un punct critic, cînd substanța metamagnetică devine paramagnetică.

Capitolul 4

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI CHIMICE ALE METALELOR

4.1. OBSERVAȚII GENERALE

Proprietățile chimice ale metalelor depind de configurația electronică a atomilor lor.

4.1.1. Metalele propriu-zise

Acestea au electronul distinctiv într-un orbital *s* sau *p*, și se găsesc în primele grupe principale ale sistemului periodic. Aceste metale au caracter accentuat electropozitiv, prin cedarea electronilor *s* și *p*. Caracterul electropozitiv se accentuează odată cu creșterea numărului atomic în grupă. Ionii lor au o structură de gaz rar și sînt incolori.

Pentru ca o substanță să fie colorată, adică să absoarbă radiații din spectrul vizibil, trebuie să sufere unele modificări structurale, un electron de pe o orbită staționară să sară pe alta, absorbind energie. Electronii exteriori ai ionilor metalelor propriu-zise nu pot să sară de pe nivelul saturat (penultim), pe care ei se găsesc în mod normal, la un nivel superior, deoarece energia absorbită în această tranziție este considerabilă și răspunde unei frecvențe de absorbție ridicată, situată în domeniul ultraviolet, mai mult sau mai puțin îndepărtat. De aceea ionii acestor elemente sînt incolori.

Valențele elementelor metalice propriu-zise, mai ales în grupele I și II principale, sînt invariabile și aceste elemente manifestă o tendință redusă de a forma combinații complexe.

4.1.2. Metalele tranziționale

Aceste metale au electronul distinctiv într-un orbital *d*, au configurația $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, în care $n = 4,\ 5,\ 6,\ 7$, se găsesc în grupele secundare ale sistemului periodic.

Deoarece atomii elementelor din subgrupa a II—a (Zn, Cd, Hg) au totdeauna substratul $(n-1)d$ ocupat cu 10 electroni, după unii autori, aceste elemente n-ar mai trebui să fie considerate ca elemente tranziționale, spre deosebire de Cu, Ag și Au care prezintă stări de oxidare în care substratul $(n-1)d$ rămîne cu 9 sau 8 electroni. Elementele tranziționale au un caracter electropozitiv mai slab, care scade cu creșterea numărului atomic, în grupă. Ele reacționează cu valența de la 1+ pînă la $n+$, corespunzător numărului de grupă în sistemul periodic, sau chiar cu $n+$ mai mare decît numărul grupei, cum este cazul pentru elementele din grupa I-a secundară Cu, Ag, Au. Elementele tranziționale prezintă mai multe trepte de valență. Ionii cu valență inferioară manifestă caracter metalic specific subgrupelor. Ionii cu valență superioară formează anioni cu oxigenul, sulful sau halogenii, sau combinații covalente, lichide sau cristalizate cu rețele moleculare și ușor hidrolizabile ($TiCl_3$ solid violet, $TiCl_4$ lichid incolor etc.).

La ionii metalelor tranziționale, electronii pot să sară de pe stratul penultim pe stratul ultim cu un consum de energie moderat (de ordinul a 50 kcal/atom-gram) și frecvențele de absorbție corespunzătoare se plasează în vizibil. De aceea ionii metalelor tranziționale sînt în general colorați, după cum sînt în general și paramagnetici. Metalele tranziționale formează numeroase combinații coordinative.

Lantanidele, $Z = 58 \ldots 71$ și actinidele, $Z = 90 \ldots 103$, sînt tot metale tranziționale și au configurația electronică $(n-2)f^{1-14}\ (n-1)d^{1}\ ns^2$, în care $n = 6$ respectiv $n = 7$.

În general oxizii metalelor, în trepte de valență inferioară au *caracter bazic* (MnO, $Mn(OH)_2$); în trepte de valență superioară, oxizii acestor metale sînt anhidride acide și cu apa *formează acizi* ($CrO_3 \rightarrow H_2CrO_4 \ldots$). Oxizii unor metale, respectiv hidroxizii lor, au caracter *amfoter*: Al_2O_3, ZnO, $Cr_2O_3 \ldots Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3 \ldots$

În general, sărurile metalelor tranziționale cu *acizii slabi* sînt greu solubile în apă și hidrolizează. Cele ce corespund *acizilor tari* sînt, cu puține excepții ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $TlCl$, $PbCl_2$), ușor solubile în apă.

Metalele propriu-zise sînt metale ușoare ($d < 5$), au caracterul cel mai electropozitiv dintre toate metalele și posedă cea mai mare afinitate pentru oxigen. De aceea, metalele ușoare numai cu greu pot fi puse în libertate din oxizii lor printr-un proces chimic. Pentru prepararea lor se întrebuințează, în mod obișnuit, electroliza.

Metalele tranziționale sînt metale grele ($d > 5$), au un caracter electropozitiv mai slab și o mai mică afinitate pentru oxigen. Adesea se pot pune în libertate din oxizii lor, prin încălzirea cu cărbune, în caz cînd nu se formează carburi. Oxizii metalelor „nobile" se descompun în metal liber și oxigen prin simplă încălzire.

Mercurul și cuprul se numesc și metale seminobile, deoarece în aer uscat nu se oxidează și suprafața lor rămîne mult timp strălucitoare; *metalele nobile* propriu-zise ca Ag, Au și Pt, rămîn totdeauna strălucitoare, deoarece, practic, nu se unesc direct cu oxigenul.

Cuprul și mercurul încălzite în aer se oxidează destul de ușor. În aer umed se oxidează în timp, chiar și la temperatura ordinară. Oxidul de mercur cedează oxigenul prin încălzire. Oxidul de cupru se reduce foarte ușor cu hidrogen, oxid de carbon sau cu alcool metilic.

4.2. POTENȚIAL ELECTROCHIMIC. SERIA TENSIUNILOR ELECTROCHIMICE

Caracterul nobil sau mai puțin nobil al unui metal se poate observa prin aceea că, metalele mai puțin nobile precipită metalele mai nobile din soluțiile sărurilor lor. De exemplu, dacă se introduce o lamă de zinc metalic într-o soluție de sulfat de cupru, zincul se acoperă cu un strat de cupru metalic. Aici se manifestă un proces de oxido — reducere, deoarece atomul de zinc cedează electroni ionului de cupru, după schema următoare:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (1)$$
$$2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu \quad (2)$$
$$\overline{Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \quad (I)}$$

Zincul se oxidează, reducînd ionul de cupru la cupru metalic. Dacă se procedează invers, adică, dacă s-ar introduce o lamă de cupru într-o soluție de sulfat de zinc, nu se observă nici un fenomen. De aici se poate deduce că, cuprul metalic nu poate reduce ionii de zinc la zinc metalic. Această concluzie nu este riguros exactă, deoarece dacă o lamă de cupru metalic se introduce într-o soluție ce conține ioni de Zn^{2+} într-o concentrație suficient de mare (de ex. 1 mol/l) și *lipsită complet de ioni de* Cu^{2+}, la început are loc reacția

$$Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn.$$

Această reacție se oprește îndată ce se formează o cantitate foarte mică de ioni de cupru. Pe de altă parte, reacția (1), are loc atît timp, pînă ce concentrația ionilor Cu^{2+} devine extrem de mică. Legile termodinamice arată că se stabilește același echilibru, adică:

$$Cu + Zn^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Zn$$
$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

indiferent de faptul că se pleacă de la Cu și Zn^{2+} sau de la Zn și Cu^{2+}.

Toate metalele posedă o capacitate determinată de a trece în soluție, capacitate numită de N e r n s t, *tensiune de dizolvare*, redată prin relația generală:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-.$$

Zincul, ca un metal nenobil, posedă o tensiune de dizolvare foarte mare, iar cuprul posedă o tensiune de dizolvare extrem de mică.

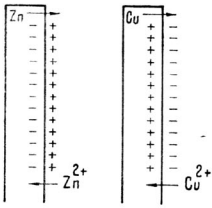


Fig. 18. Saltul de potențial la suprafața de contact metal-soluție.

Ionii metalici încărcați pozitiv au o anumită tendință de a primi electroni și a trece iarăși în stare metalică, adică au loc două procese contrarii la suprafața metalului în contact cu soluția ionilor lui. Astfel se formează la suprafața de contact un *strat dublu* de sarcini electrice opuse și rezultă un salt de potențial, metal-soluție, care se numește *potențial electrochimic*. Când metalul cedează ioni soluției (se dizolvă) suprafața lui se încarcă negativ, cum este cazul zincului, cu o tensiune de dizolvare relativ mare (fig. 18). Ionii de zinc Zn^{2+} din soluție, la suprafața de contact a metalului, se găsesc în echilibru cu electronii prezenți pe zincul metalic. Dacă sarcinile negative (electronii) prezente pe zincul metalic se îndepărtează, atunci procesul de dizolvare a zincului poate să progreseze. În cazul cuprului, care are o tensiune de dizolvare mai mică, se stabilește de asemenea un echilibru între metal și soluția ionilor săi, dar stratul dublu de sarcini electrice este invers celui de la zinc.

Dacă lama de cupru se introduce într-o soluție de azotat de argint, atunci argintul se va depune pe lama de cupru, iar o cantitate echivalentă de cupru va trece în soluție sub formă de ioni de cupru:

$$\begin{aligned} &Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \\ &2e^- + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag \\ \hline &Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag \end{aligned}$$

Și în acest caz, cuprul reduce ionii de argint, dar fenomenul invers nu poate fi observat.

Dacă zincul cedează electroni ionilor de cupru, atunci între sistemul (1), $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ și sistemul (2), $2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$, curge un curent electric, deci între cele două sisteme există o *diferență de potențial*, deoarece un curent curge numai de la un nivel mai înalt către altul mai jos.

Diferența de potențial dintre zinc și cupru poate fi măsurată printr-un aranjament experimental adecvat, și anume: se introduce o lamă de zinc într-o soluție de sulfat de zinc și o lamă de cupru într-o soluție de sulfat de cupru, cele două soluții fiind separate una de alta printr-un perete poros (diafragmă). S-a montat astfel un element galvanic. În aceste condiții, zincul nu poate să cedeze electronii săi ionilor de cupru decît printr-un drum exterior, format dintr-o sîrmă care leagă cele două lame metalice în afara soluțiilor.

Fenomenul chimic este același ca și în primul experiment, cu deosebire că, de data aceasta, diferența de potențial dintre cei doi electrozi (cele două lame metalice Zn și Cu) poate fi măsurată cu ajutorul unui voltmetru (fig. 19). În partea exterioară a circuitului, se deplasează electronii de la Zn la

Cu, iar în interiorul soluțiilor, curentul este condus prin migrarea ionilor. Fiecare element galvanic are o forță electromotoare (FEM) anumită, măsurată prin diferența de potențial a celor doi electrozi. În cazul menționat, dacă cele două soluții conțin cîte un ion-gram de zinc la litru, respectiv un ion-gram de cupru la litru, diferența de potențial indicată de voltmetru (V) are valoare de 1,11 V. Electronii circulă de la zinc la cupru, deoarece zincul are un potențial mai ridicat decît cel al cuprului.

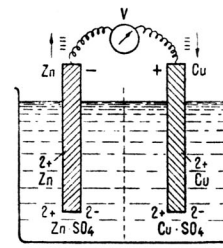


Fig. 19. Element electrochimic sau element galvanic Zn—Cu.

Dacă se pun în circuit cupru cu argint, curentul circulă de la cupru la argint și cînd se întrebuințează soluții normale, diferența de potențial are valoare 0,46 V. Pentru elementul galvanic format din zinc și argint, diferența de potențial este 1,57 V, adică suma diferențelor de potențial dintre Zn-Cu și Cu-Ag(1,11+0,46=1,57).

Dacă metalele menționate mai sus se leagă, fiecare în parte, cu un *electrod normal de hidrogen*, adică cu un electrod format dint-o lamă sau fir de platină platinat (acoperit cu pulbere fină de platină), introdusă într-o *soluție normală de acid* (HCl, H_2SO_4) și *saturată cu hidrogen* prin barbotare continuă cu hidrogen gazos în jurul electrodului de platină, la o presiune de o atmosferă, atunci diferențele de potențial pentru cuplurile respective sînt:

$$Zn—H_2\ 0{,}76\ V;\ H_2 — Cu\ \ 0{,}35\ V \text{ și } H_2 — Ag\ 0{,}81\ V.$$

În primul cuplu, curentul electric curge de la Zn la H_2, în ultimele două, de la H_2 la Cu, respectiv de la H_2 la Ag. Se poate forma astfel o *serie a tensiunilor electrochimice*, în care fiecare element cedează electroni elementelor ce se găsesc așezate după el.

Printr-un aranjament ca cel indicat, nu se poate măsura decît diferența de potențial dintre cele două elemente, fără a se putea determina valoarea potențialului absolut al unui singur element.

Electrodul de platină însă și nu participă la reacție, ci înlesnește numai schimbul sarcinilor după următoarea ecuație:

$$1/2H_2 \rightleftarrows H^+ + e^- \text{ sau } H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-.$$

În scara tensiunilor electrochimice s-a fixat convențional ca *punct zero, potențialul electrodului normal de hidrogen, la 25°C*.

Potențialul electrochimic al unui metal depinde de concentrația ionilor săi în soluția înconjurătoare. *Potențialul normal* (potențial standard) se definește ca acel potențial pe care îl primește metalul la 25°C, cînd se află într-o soluție **a** ionilor săi de concentrație normală (sau de activitate 1).

Valoarea potențialului electrochimic este redată exact prin *formula lui Nernst*

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{P_.}$$

în care $F = 1$ Faraday $= 96490$ Ao, $n =$ numărul sarcinilor electrice, $P =$ tensiunea de dizolvare a metalului, $p =$ presiunea osmotică a ionilor, care acționează contrar cu tensiunea de dizolvare și este proporțională cu concentrația (activitatea) cationilor.

Dacă $P > p$, presiunea este mai mare decît *unu*, metalul considerat nu este nobil și *potențialul său este negativ* (log. fracției este atunci pozitiv). Dacă $P < p$, atunci logaritmul fracției $\frac{P}{p}$ devine negativ, *potențialul este pozitiv* și metalul este nobil.

Deoarece în soluții diluate presiunea osmotică a ionilor este proporțională cu concentrația c, iar tensiunea de dizolvare este constantă, formula lui Nernst se poate scrie și în modul următor:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln P + \frac{RT}{nF} \ln c = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0002\,T}{n} \log c$$

în care ε_0 este tocmai potențialul normal.

Alegerea semnului valorii lui ε_0 este numai o chestiune de definiție. Așa cum s-a definit mai sus, valorile lui ε_0 au semnul minus pentru metalele nenobile (cele aranjate înaintea hidrogenului) și semnul plus pentru valorile ε_0 ale metalelor nobile. În unele cărți potențialele normale ε_0 sînt indicate cu semne inversate, plus pentru metalele nenobile și minus pentru metalele nobile.

În tabela 17 sînt redate în ordinea mărimii, potențialele normale, ε_0 în volți, ale celor mai importante metale, măsurate la 25°C, în soluții normale ale ionilor metalici respectivi.

Trebuie să menționăm că și în săruri topite se poate stabili o serie de tensiuni electrochimice ale metalelor, dar în topituri metalele nu prezintă totdeauna aceeași succesiune în serie ca în soluțiile apoase. Comportarea

Tabela 17

Potențialele normale ε_0 a cîtorva elemente

Red. ⇄ Ox. + e	ε_0V	Red. ⇄ Ox. + e	ε_0V
$K \rightleftarrows K^+ + e$	−2,92	$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e$	−0,25
$Ca \rightleftarrows Ca^{2+} + 2e$	−2,76	$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e$	−0,25
$Na \rightleftarrows Na^+ + e$	−2,71	$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$	−0,13
$Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2e$	−2,40	$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$	0,00
$Al \rightleftarrows Al^{3+} + 3e$	−1,69		
$Mn \rightleftarrows Mn^{2+} + 2e$	−1,10	$Sb \rightleftarrows Sb^{3+} + 3e$	+0,10
$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$	−0,76	$Bi \rightleftarrows Bi^{3+} + 3e$	+0,22
$Cr \rightleftarrows Cr^{3+} + 3e$	−0,51	$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$	+0,35
$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$	−0,44	$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e$	+0,81
$Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$	−0,40	$2Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2e$	+0,86
$Co \rightleftarrows Co^{2+} + 2e$	−0,29	$Au \rightleftarrows Au^{3+} + 3e$	+1,38
		$Pt \rightleftarrows Pt^{2+} + 2e$	+1,60

electrochimică a metalelor în sărurile topite este de mare importanță pentru electroliza în topitură pe care se sprijină obținerea tehnică a unor metale, cum sînt Mg și Al.

Potențialele normale ε_0 reprezintă și o măsură a forței de reducere, respectiv de oxidare în *sistemele redox* (de oxidare și reducere) corespunzătoare. Cu cît elementul considerat se află mai departe înaintea hidrogenului, cu atît potențialul său normal are o valoare negativă mai mare și *acțiunea sa reducătoare* este mai puternică. Invers, cu cît elementul considerat se află mai departe după hidrogen, cu atît potențialul său normal are o valoare pozitivă mai mare, deci *acțiunea sa oxidantă* este mai puternică.

La începutul seriei tensiunilor electrochimice se găsesc *metalele nenobile*, ușor oxidabile; spre sfîrșitul seriei, după hidrogen, se află *metalele nobile*, greu oxidabile.

Metalele de la începutul seriei sînt cele mai active, și deplasează ușor din sărurile lor metalele care urmează în serie. Metalele situate în serie înaintea hidrogenului se ionizează mai ușor, iar ionii lor se reduc mai greu; oxizii respectivi sînt stabili și pot fi reduși de hidrogenul molecular (gazos) numai aceia care au căldura de formare mai mică sau egală cu căldura de formare a apei (68,3 kcal/mol).

Metalele dinaintea hidrogenului se dizolvă ușor în acizii neoxidanți (HCl, H_2SO_4 diluat ...) punînd în libertate hidrogen. Procesul de dizolvare decurge după reacțiile:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
$$2e + 2H^+ \rightarrow H_2$$
$$\overline{Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2}$$

Deci, metalul cedează electroni ionilor de hidrogen și metalul se dizolvă trecînd în soluție sub formă de ioni.

Metalele situate în serie după hidrogen, avînd potențialul mai pozitiv, nu sînt atacate de acizi, deoarece electronii lor nu pot să fie cedați ionilor de hidrogen. Metalele nobile nu se dizolvă decît în acizi oxidanți (HNO_3, H_2SO_4 conc. la cald, apă regală), fără degajare de hidrogen și rezultă produși de reducere ai acizilor corespunzători. De exemplu, dizolvarea cuprului metalic în acid azotic:

$$\begin{array}{l|l} 3 & Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$
$$\overline{2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O}$$
$$(3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O)$$

sau în acid sulfuric:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$
$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$$
$$\overline{SO_4^{2-} + 4H^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O}$$
$$(Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O)$$

După aceste procese redox urmează transformarea în care CuO cu acizii respectivi în exces formează $Cu(NO_3)_2$ sau $CuSO_4$.

Platina și aurul se dizolvă numai în apă regală sub acțiunea clorului în stare născîndă, rezultînd clorurile respective. Toate metalele reacționează cu halogenii și cu sulful, cu excepția aurului, atunci cînd halogenii liberi (moleculari) se află în stare uscată.

Metalele de după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice se oxidează greu. Oxizii lor se descompun termic ușor și sînt reduși ușor cu hidrogen, la încălzire slabă. Ionii acestora au caracter oxidant și se reduc ușor la metalele respective.

Unele elemente formează sisteme redox și atunci cînd într-o reacție trec de la ioni cu valență inferioară la ioni cu valență superioară sau invers. În tabela 18 sînt redate cîteva sisteme redox de acest fel.

Tabela 18

Potențialele normale ε_0 ale unor sisteme redox

Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e	ε_0V	Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e	ε_0V
$Cr^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+} + e$	−0,41	$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$	+0,75
$V^{2+} \rightleftarrows V^{3+} + e$	−0,20	$Hg_2^{2+} \rightleftarrows 2Hg^{2+} + 2e$	+0,91
$Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + e$	+0,17	$Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+} + e$	+1,8
$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$	+0,20	$Pb^{2+} \rightleftarrows Pb^{4+} + e$	+1,8

De asemenea, unele reacții chimice mai complicate (tabela 19) constituie sisteme redox și potențialele lor normale se pot aranja într-o serie.

Tabela 19

Potențiale normale ε_0 ale altor cîteva sisteme redox

Red. $\rightleftarrows$ Ox + e	ε_0V
$NO + 2H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 4H^+ + 3e$	+0,95
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + 7H^+ + 3e$	+1,3
$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4H^+ + 2e$	+1,35
$Cl^- + 3H_2O \rightleftarrows ClO_3^- + 6H^+ + 6e$	+1,44
$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	+1,5
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+1,44

Desigur și elementele electronegative, metaloizii, pot fi aranjați într-o serie de tensiuni electrochimice, începînd cu metaloizii puternic reducători, încheind cu cei puternic oxidanți: Te, Se, S, J, Br, Cl, F. Cunoașterea sistemelor redox ușurează foarte mult înțelegerea și stabilirea coeficienților în ecuațiile chimice ale reacțiilor de reducere și oxidare.

4.3. COROZIUNEA METALELOR

4.3.1. Coroziunea chimică

Procesele de distrugere a metalelor în urma interacțiunii chimice sau electrochimice cu mediul înconjurător se numește *coroziune*.

Diferiții agenți de coroziune (aer, apă, O_2, SO_2, H_2S, CO_2, halogeni, oxizi de azot, sulf, acizi, baze, săruri) pot acționa independent, dar mai ales concomitent cîte doi sau mai mulți. Coroziunea chimică duce la formare de oxizi, sulfați bazici, sulfuri, carbonați bazici, cloruri bazice etc.

Metalele și în mod deosebit fierul, care conțin diferite impurități, sînt mult mai ușor supuse coroziunii.

Metalele compacte, ca aluminiul, cromul, cobaltul, fierul, nichelul, în stare chimică pură sînt stabile în aer, deoarece la suprafața lor se formează o pojghiță de oxid dură, elastică, transparentă și foarte aderentă. Această pojghiță de oxid, care uneori aproape că nu se observă, dacă are același coeficient de dilatare ca și al metalului respectiv, ferește metalul compact de coroziune.

Pelicula protectoare se formează cînd volumul molecular al oxidului (Vp) este mai mare decît volumul atomic sau molecular al metalului (Vm). Dacă volumul molecular al oxidului este mai mic decît volumul atomic sau molecular al metalului, el nu poate să acopere toată suprafața metalului și deci nu-l poate proteja.

Felul peliculei protectoare se poate stabili din raportul $\frac{Vp}{Vm}$. Dar $Vp = \frac{M}{D}$, în care M este masa moleculară a oxidului și D densitatea oxidului, iar $Vm = \frac{xA}{d}$, în care A = masa atomică a metalului, x = numărul atomilor de metal intrați în molecula oxidului și d = densitatea metalului. Deci

$$\frac{Vp}{Vm} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{xA}{d}} = \frac{M \cdot d}{xA \cdot D}.$$

Dacă $\frac{M \cdot d}{AxD} > 1$ pelicula de oxid rezultată este continuă și poate să apere bine metalul de coroziune. Dacă $\frac{M \cdot d}{AxD} < 1$, metalul nu este protejat și oxidarea pătrunde în adîncime. Cîteva date cifrice sînt arătate în tabela 20.

În cazul fierului obișnuit, oxidul care se formează se transformă în hidroxid, devine spongios, cade și coroziunea progresează în masa metalului.

Tabela 20

Raportul volumului molecular al oxidului şi volumul atomic al metalului

Metal	Oxid	*M.d/A.D*
W	WO_3	3,59
Fe	Fe_2O_3	2,16 ⟶ (FeO — 1,77) (numai la metal compact pur)
Cr	CrO_3	2,03
Cu	Cu_2O	1,71
Ni	NiO	1,60
Zn	ZnO	1,57
Al	Al_2O_3	1,21

Coroziunea fierului se numeşte *ruginire*. Procesul chimic al ruginirii este destul de complex, putînd să aibă loc următoarele reacţiuni:

În mediu uscat

1. $2Fe + O_2 = 2FeO$; $Fe \xrightarrow{-2e} Fe^{2+}$; $O \xrightarrow{+2e} O^{2-}$
2. $4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$; $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$

În mediul umed, cel mai frecvent, are loc reacţia:

1. $4Fe + 3O_2 + 2H_2O = 4FeO(OH)$-$\gamma$

şi rezultă acest oxi-hidroxid feric rombic, constituind rugina obişnuită, spongioasă şi neaderentă. Se petrec şi următoarele reacţii:

2. $Fe + 2(H^+OH^-) = Fe(OH)_2 + H_2$
3. $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$
4. $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$
5. $2HCO_3^- + Fe^{2+} = Fe(HCO_3)_2$
6. $FeO + 2CO_2 + HOH = Fe(HCO_3)_2$

Carbonatul acid de fier este de asemenea o pulbere spongioasă şi neaderentă

7. $Fe + CO_2 + H_2O = FeCO_3 + H_2$
8. $FeCO_3 + H_2O = Fe(OH)_2 + CO_2$
9. $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$
10. $Fe(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} FeO(OH)$-$\gamma$

Precum se vede, ruginirea fierului este un proces complex, depinzînd de natura agenţilor de coroziune.

Cuprul şi aliajele lui sînt corodate mai ales de gazele oxidante şi de compuşii cu sulf (H_2S, SO_2) cuprinşi în fumul fabricilor care folosesc drept

combustibil cărbuni de pămînt. Prin coroziunea cuprului se formează mai ales sulfaţi bazici, carbonaţi şi halogenuri bazice, sulfuri.

Nichelul şi aliajele sale sînt puţin rezistente la compuşi cu sulf sau vapori de sulf. La temperatură ridicată se formează NiS, care cu nichelul formează un eutectic $Ni \cdot NiS$ cu punct de topire relativ jos (625°C). În general, *coroziunea chimică* are loc cu viteză mare pe măsură ce temperatura este mai ridicată.

4.3.2. Coroziunea electrochimică

La suprafaţa metalelor neomogene se găsesc unele porţiuni mai active şi altele mai puţin active, iar coroziunea se poate explica şi printr-un *proces electrochimic*. De exemplu, dacă într-o eprubetă se introduce o granulă de zinc metalic pur şi se toarnă puţin acid sulfuric diluat, în urma reacţiei dintre acid şi zinc se va degaja o mică cantitate de hidrogen. Dacă se adaugă un cristal mic de sulfat de cupru, degajarea hidrogenului devine mult mai puternică. În acest din urmă caz, are loc, mai întîi reacţia următoare:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu.$$

Cuprul rezultat din reacţie se depune pe zinc şi formează împreună cu acesta un element galvanic, cu doi electrozi. Cuprul devine *catod*, pe care se degajă hidrogen, iar zincul devine *anod*, care se dizolvă, trecînd în soluţie sub formă de ioni Zn^{2+} (fig. 20).

În zincul impur se formează multe asemenea microelemente galvanice şi totdeauna metalul mai puţin activ (situat mai jos în seria tensiunilor electrochimice) joacă rolul cuprului, adică devine catod.

Astfel să explică de ce la piesele de fier îmbinate cu nituri de cupru, ruginirea este mai accentuată în jurul acestor nituri. Din contră, niturile de aluminiu sînt mai puţin periculoase, din cauză că fierul este mai puţin activ decît aluminiul. În seria tensiunilor electrochimice, aluminiul se află situat înainte de fier, iar cuprul după fier (fig. 21).

În fontă şi oţel, cementita (Fe_3C) şi alte impurităţi sînt dispersate în masa fierului. În jurul acestor impurităţi se formează curenţi galvanici locali, care favorizează ruginirea.

La suduri sau în aliajele formate chiar din metale extrapure din cauză că se află în contact cristale microscopice a două sau mai multe metale, poate avea loc coroziunea. La suprafaţa aliajului apar foarte multe elemente

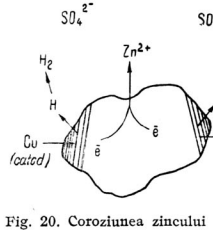


Fig. 20. Coroziunea zincului metalic.

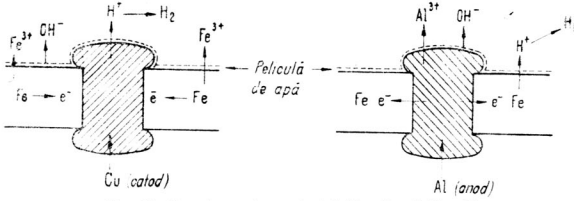


Fig. 21. Coroziunea la contactul Fe—Cu și Fe—Al.

galvanice microscopice (microelemente și submicroelemente galvanice) la contactul dintre cristale, care prin funcționarea lor dizolvă unul din componenții aliajului, urmînd treptat distrugerea straturilor superficiale ale acestuia.

4.3.3. Pasivitatea metalelor

În anumite condiții, unele metale prezintă o rezistență neprevăzută față de comportarea lor obișnuită. De exemplu, Fe, Cr, Al se dizolvă ușor în acid azotic diluat, dar nu se dizolvă în acid azotic concentrat. După ce au fost introduse în acid azotic concentrat, aceste metale nu se mai dizolvă nici în acid azotic diluat, iar fierul nu mai reduce ionii Cu^{2+} la cupru metalic. La fel se comportă și oțelurile aliate cu crom, nichel, molibden. Magneziul tratat cu acid fluorhidric sau molibdenul cu acid clorhidric, rezistă apoi la acțiunea acizilor, spre deosebire de metalele netratate.

Acest fenomen se numește *pasivitate*. La trecerea metalului din *starea activă* în *stare pasivă* are loc creșterea potențialului său normal în sens pozitiv. De exemplu, fierul activ are $E_0 = -0{,}44$ V, iar la cel pasiv $E_0 = +1{,}0$ V, deci Fe devine aparent mai mobil decît argintul.

Pentru explicarea fenomenului de pasivitate s-au emis mai multe ipoteze și teorii, din care două sînt mai plauzibile: teoria formării peliculelor de oxid și teoria adsorbției.

După M. Faraday (1836) și alți cercetători, pasivitatea se datorește formării unei pelicule de oxid sticlos, incolor, continuu și bun conductor de electricitate, care protejează metalele. Pelicula se distruge ușor prin zgîriere sau lovire, sau cînd oxidul trece din starea amorfă (sticloasă), omogenă, în stare cristalină. Această teorie a fost dezvoltată ulterior de V. A. Kistiakovski.

Fenomenul, însă, este mult mai complex și sînt mulți factori care influențează pasivitatea metalelor.

Dacă se ia în considerare explicarea electrochimică a coroziunii metalelor, unul dintre factorii care influențează dizolvarea anodică a metalelor este

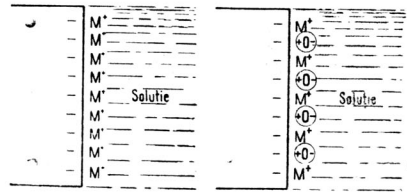


Fig. 22. Explicarea pasivării metalelor prin absorbția oxigenului.

cristalinitatea suprafeței. În reacțiile electrochimice, *viteza de reacție* — exprimată prin densitatea de curent (mA/cm²) — este influențată, pe lîngă concentrația și natura electrolitului, și de mărimea suprafeței limită. În realitate, această suprafață este mai mare decît cea măsurabilă geometric, deoarece suprafața unui corp solid este aspră (rugozitate), prezintă denivelări dense, înălțimi și adîncimi mici în raport cu suprafața care pare perfect plană. De asemenea, defectele de structură ale materialelor policristaline, cum sînt metalele, au o influență considerabilă. Chiar în cazul *monocristalelor metalice*, defectele, microimpuritățile, solventul, potențialul, durata acțiunii, pot influența în mod deosebit coroziunea și pasivitatea.

În cea de a doua teorie, *teoria adsorbției*, se presupune că are loc o chemosorbție a oxigenului care formează un strat molecular protector. Atomii de oxigen adsorbiți la suprafața metalului, *formează dipoli electrici* datorită ionizării parțiale a atomilor de oxigen cu electronii matalului. *Dipolii* formați se orientează cu partea pozitivă spre metal (se află chiar în metal), iar partea negativă se află în (stratul dublu) în soluție (fig. 22).

Potențialul de adsorbție-ionizare duce la deplasarea potențialului total de electrod în sens pozitiv, ceea ce micșorează posibilitatea de coroziune.

Acțiunea activantă a ionilor halogeni asupra Fe, Ni, Co și Cr este provocată de schimbul oxigenului adsorbit cu anionii de halogeni. Cu ajutorul ionilor marcați, s-a dovedit că ionii de Cl^- sînt cei mai puternic adsorbiți. Foarte probabil că mecanismul de formare a stratului pasiv depinde de natura metalului, fiind diferit de la un metal la altul. Mecanismul fenomenului de pasivare nu este încă pe deplin lămurit.

4.4. PROTECȚIA CONTRA COROZIUNII

Datorită coroziunii pieselor de fier și oțel obișnuit, se pierde anual aproximativ un sfert din producția mondială a acestora. Pentru micșorarea acestor pierderi extraordinar de mari, toate piesele de fier trebuie protejate contra agenților de coroziune.

Protejarea contra coroziunii se realizează prin:
I. acoperirea suprafeței obiectelor de protejat;
II. schimbarea caracterului coroziv al mediului.
Acoperirea se poate realiza prin procedee fizico-chimice și chimice.

4.4.1. Acoperirea suprafeței

Menționăm cîteva din procedeele fizico-chimice de protecție.

1. Prin *galvanizare* (deci electrochimic) se obțin depuneri metalice din soluții apoase de săruri corespunzătoare (acide, neutre sau bazice). Piesa de acoperit formează catodul, metalul cu care se acoperă constituie anodul solubil, introduse într-o baie corespunzătoare de electrolit. Se realizează astfel cuprarea, nichelarea, cromarea, argintarea, aurirea metalelor mai active.

2. *Prin pulverizare* (*metalizare*): metalul protector se introduce în flacăra oxiacetilenică (arc voltaic) și se pulverizează cu aer comprimat (metalizator). Picăturile de metal topit aderă la suprafața metalului de protejat. Acest procedeu se aplică pentru protejarea pieselor mari (mașini, cazane).

3. *Prin cufundare în metal topit*, cînd metalele se cufundă în altele în stare topită; fierul se acoperă cu zinc, cu staniu sau plumb.

4. *Prin placare* (*vălțuire*) se obține așa-numitul *metal dublu*, prin laminare la cald a două metale diferite, suprapuse.

Protecția prin aceste mijloace este eficace atît timp cît stratul acoperitor nu este zgîriat sau lovit. În cazul fierului acoperit cu alte metale, la zgîrierea stratului protector, fierul se descoperă și împreună cu celălalt metal formează un element galvanic. În aceste condiții, coroziunea fierului va fi întîrziată sau accelerată, după cum metalul protector este mai activ sau mai puțin activ decît fierul.

În cazul *fierului zincat*, zincul fiind metalul mai activ, coroziunea este întîrziată. În cazul *fierului cositorit* (tabla albă), coroziunea este accelerată progresînd sub stratul de cositor (Sn), care rămîne intact, deoarece Sn este mai puțin activ. În primul caz, zincul devine anod și electronii trec de la zinc la fier, zincul se distruge, iar fierul rămîne protejat pînă cînd se distruge tot stratul de zinc. În cazul protejării fierului cu staniu, fenomenul se petrece invers.

5. *În procedeele chimice de protecție* se realizează pelicule (straturi) subțiri de oxizi (oxidare), fosfați (fosfatare) sau de emailuri (emailare).

Pelicule de oxizi se obțin pe cale chimică, prin introducerea metalelor în soluții acide sau alcaline de *azotați*, *peroxosulfați* sau *cromați alcalini* etc. De exemplu, pentru *fosfatare* se introduce piesa metalică într-o soluție fierbinte de fosfat de fier și mangan sau de fier și zinc. Prin acest tratament se formează la suprafața metalului de protejat, fosfați monoacizi sau neutri de fier și mangan, sau fier și zinc.

Aparatele întrebuințate în industria chimică sau alimentară adeseori se *emailează*. Emailurile sînt straturi sticloase, formate prin topirea unui

amestec, în diferite proporții, de nisip cuarțos, feldspat, borax, fluorină, opacizanți (SnO_2, TiO_2, NiO, CoO) aplicate în strat subțire și încălzind obiectele la anumite temperaturi.

Protecția contra coroziunii se mai poate realiza prin acoperirea metalelor cu un strat de natură organică : lacuri, vopsele, cauciuc, mase plastice. Obiectele de fier se acoperă mai întîi cu un strat de miniu (Pb_3O_4) în ulei de in și apoi se acoperă cu altă vopsea tot în ulei sicativ.

II. Metodele care folosesc prelucrarea mediului, se reduc la introducerea în mediul coroziv al unor substanțe numite *inhibitori de coroziune* în special pentru a frîna viteza proceselor de coroziune exercitate de acizi.

Se utilizează *inhibitori anodici* care micșorează viteza de ionizare sau dizolvare, cum sînt : hidroxizi, cromați, silicați, carbonați etc., sau *inhibitori catodici* care împiedică difuzarea oxigenului la catod. Aceștia sînt : săruri de Mn, Zn, Ni, Co și alți substituenți.

Capitolul 5

ALIAJE

5.1. GENERALITĂȚI

În mod obișnuit, în tehnică, nu se folosesc metale pure, deoarece metalele pure au proprietăți mecanice sau fizico-chimice, în general, diferite de ale metalelor impure (care conțin adaosuri de alte metale sau chiar nemetale) și nu corespund solicitărilor impuse.

Prin adăugarea anumitor substanțe (oxizi, carburi) sau altor metale se îmbunătățesc mult proprietățile amestecului (duritate, rezistență mecanică, rezistență la coroziune). De aceea se amestecă prin topire diferite metale sau metale cu unele nemetale (C, P, As, S, Se) sau semimetale (Sb, Te ...). Amestecurile de metale, omogene în stare topită, și produsele lor de solidificare se numesc *aliaje*.

Majoritatea metalelor în stare topită se amestecă în orice proporție, dar unele metale sau semimetale nu se amestecă în stare topită cu alte metale. De exemplu: Al cu Pb, Ag cu Fe, Te cu Pb....

Alte metale se dizolvă la topire în altele numai într-o anumită proporție. Așa se întîmplă cu zincul și plumbul, care topite împreună dau un amestec omogen, dar lăsate în repaus formează două straturi (topite); plumbul mai dens conținînd puțin zinc se depune și formează stratul inferior, iar stratul superior este format din zinc care conține oarecare cantitate de plumb.

Multe alte metale formează amestecuri omogene în stare topită, care pot rămîne omogene și după solidificare, formînd așanumitele *soluții solide*. Aceste soluții solide se formează atunci cînd atomii metalelor, care se amestecă, se pot substitui reciproc în rețeaua lor cristalină, fără a se modifica structura. În acest fel pot rezulta *cristale mixte* perfect omogene, care conțin atomii ambelor metale și aliajul respectiv este perfect omogen.

La solidificarea unei topituri omogene, poate avea loc și o separare a două sau mai multe faze solide, rezultînd un aliaj heterogen.

Aceste aliaje neomogene sînt formate din cristale de metale diferite, uneori amestecate cu cristalele unor compuși chimici (oxizi, carburi) cu care formează *combinații intermetalice*.

Dacă metalele care se aliază nu formează o soluție solidă și nici combinații intermetalice, la răcirea topiturii omogene se separă mai întîi unul dintre

componenți în stare solidă. Temperatura la care începe separarea unuia dintre metale din aliajul topit, este mai scăzută decît temperatura de solidificare a acelui metal pur. Fenomenul este asemănător fenomenului *crioscopic* la soluțiile de săruri. Pe baza acestui fenomen se pot determina masele moleculare ale unor metale, folosind aceleași reguli și relații de calcul ca și la crioscopia substanțelor solubile în apă. S-a constatat astfel că, cele mai multe metale au molecula monoatomică.

Aliajele se pot forma din două metale (*aliaje binare*), din trei metale (*aliaje ternare*), din patru metale (*aliaje cuaternare*) sau chiar din mai multe metale (*aliaje polinare*). Natura aliajelor este uneori foarte complexă, formîndu-se la solidificare un amestec de diferite faze solide distincte. Solidificarea unui aliaj, ca și a unui metal curat, este totdeauna un proces de cristalizare și niciodată nu se formează un produs amorf, ca în cazul *sticlei*.

Cristalele din metal sau dintr-un aliaj sînt uneori vizibile cu ochiul liber. După cum s-a mai menționat, cristalizarea metalelor și a aliajelor nu se face în deplină libertate de spațiu. Mărimea cristalitelor depinde de viteza de cristalizare.

În general, proprietățile unui aliaj depind mai puțin de compoziția chimică, dar cu atît mai mult de structura aliajului. Datorită faptului că structurile aliajelor sînt foarte variate, a fost necesar să se stabilească o metodică de cercetare, care a dus la crearea *metalografiei* ca știință.

În metalografie se folosesc în mod curent *analiza microscopică* și *analiza termică*. Pentru analiza structurală fină se întrebuințează *analiza röntgenografică*. Pentru analiza macrostructurii se utilizează microscopul metalografic.

5.1.1. Analiza termică

O metodă fizico-chimică de cercetare a compoziției aliajelor este analiza termică. Această metodă permite cercetarea cantitativă a variației unei *anumite proprietăți fizice* (presiune de vapori, temperatura de topire, greutatea specifică, vîscozitatea, conductibilitatea electrică etc.), a unui sistem cînd compoziția sistemului (a amestecului) variază continuu.

Rezultatele cercetării se notează pe o *diagramă „compoziție-proprietate"*. Compoziția sistemului se notează totdeauna pe axa absciselor și se exprimă în procente ale unuia dintre componenții sistemului, iar *proprietatea*, exprimată prin valoarea numerică a constantei fizice respective, se notează pe ordonată. Aceste diagrame, după aspectul curbelor, permit stabilirea prezenței unor transformări în sistem, dînd indicații asupra naturii acestor transformări, asupra compoziției produșilor rezultați, formarea soluțiilor solide sau a unor combinații bine definite etc.

N. S. Kurnakov (1860—1914) a adus contribuții deosebite pentru dezvoltarea analizei fizico-chimice. Studiind aliajele a descoperit printre altele, compușii chimici a căror compoziție poate varia între limite

destul de largi. Acest fel de compuşi au fost numiţi *bertholide* (după numele lui Berthollet, care admitea existenţa lor), iar pentru compuşii obişnuiţi, cu compoziţie definită, s-a propus numirea de *daltonide*.

În analiza termică se construieşte şi se studiază diagramele de fuzibilitate sau de solidificare, exprimînd variaţia punctelor de topire a aliajelor în funcţie de conţinutul procentual al componenţilor.

Pentru construirea *diagramelor de solidificare* se pleacă de la curbele de răcire ale amestecurilor cercetate. Curbele de răcire se trasează urmărind *temperatura de răcire* (care se notează pe ordonată) în funcţie de *timp* (care se notează pe abscisă) la o serie de amestecuri cu compoziţie diferită dar cunoscută. Fiecare amestec separat se topeşte şi se răceşte încet, înregistrînd temperatura la intervale egale de timp. Se prezintă mai multe cazuri după natura amestecului, iar curbele înregistrate au înfăţişare diferită.

1. **Cazul unui metal pur** (curba A din fig. 23). La începutul răcirii topiturii, scăderea temperaturii merge uniform după ramura *ab*. Cînd începe să se formeze faza solidă, în punctul *b* se produce o frîntură, însoţită de o degajare de căldură, astfel că temperatura rămîne constantă cîtva timp pînă cînd toată masa metalului se solidifică şi curba devine paralelă cu axa absciselor.

Alteori, chiar dacă este un metal curat, curba nu se trasează aşa net, ci prezintă o variaţie de pantă între b'_4 şi *c* (curba B, fig. 23). Înfăţişarea curbei arată că în acest interval s-au petrecut anumite procese legate de o degajare de căldură, procese care au loc în substanţa devenită solidă. Aceste procese pot fi cauzate de o trecere dintr-o formă alotropică în alta sau o rearanjare a reţelei cristaline.

2. **Cazul unui aliaj format din două metale** (curba C, fig. 23). În acest caz, în punctul *b* începe separarea cristalelor unuia dintre componenţi; compoziţia aliajului topit rămas variază, temperatura sa de solidificare scade continuu. Căldura degajată, la solidificarea metalului aflat în exces, încetineşte răcirea şi astfel în punctul *b* se produce frîntura curbei, dar temperatura nu rămîne constantă. Separarea cristalelor şi scăderea uniformă a temperaturii continuă pînă cînd aliajul atinge o compoziţie anumită caracteristică celor două metale, formînd un *eutectic* (vezi mai departe). În acest moment la punctul *b'*, scăderea temperaturii se opreşte, deoarece căldura degajată este mai mare şi separarea eutecticului are loc la temperatură constantă (*b'c*) ca şi un metal pur. Cînd solidificarea eutecticului s-a terminat, temperatura începe din nou să scadă de-a lungul curbei *cd*.

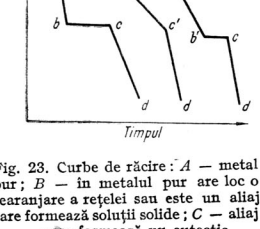


Fig. 23. Curbe de răcire: *A* — metal pur; *B* — în metalul pur are loc o rearanjare a reţelei sau este un aliaj care formează soluţii solide; *C* — aliaj care formează un eutectic.

Pe baza unei serii de acest fel de curbe de răcire pentru diferite compoziţii ale aliajului se construieşte diagrama de solidificare a

sistemului studiat. În cele ce urmează se vor discuta cazurile mai des întîlnite în practică.

3. Două metale solubile reciproc în orice proporție în stare topită dar complet insolubile în stare solidă. Să luăm ca exemplu aliajul Bi-Cd. Diagrama de solidificare se construiește pe baza *curbelor de răcire* a diferitelor amestecuri dintre bismut și cadmiu (fig. 24.)

Pe abscisă se notează conținutul procentual al metalelor în aliaj, iar pe ordonată punctele respective de topire. Astfel, punctul A este p.t° a Bi, 271°C, punctul B este p.t° a Cd, 321°C. Plecînd de la bismut curat, pe măsură ce se adaugă cadmiu, punctul de solidificare a amestecului scade pînă la punctul E, de-a lungul ramurii AE. Apoi, pe măsură ce crește mai departe % Cd și scade % Bi, temperatura crește pe ramura EB, pînă la punctul B, care este temperatura de solidificare a cadmiului curat. Fenomenul se petrece invers, dacă la cadmiu se adaugă bismut.

Cînd se răcește un aliaj topit, de exemplu, de compoziție 80%Bi + 20% Cd, aflat la temperatura corespunzătoare punctului C de pe diagramă (fig. 24) și cînd temperatura ajunge să fie corespunzătoare punctului 2 de pe ramura curbei AE, începe să cristalizeze întîi Bi pur. Aliajul lichid rămas conține mai puțin Bi și pe măsură ce se separă noi cristale de Bi, temperatura scade de-a lungul curbei AE. Cînd atinge punctul E, *întreaga masă a aliajului lichid se solidifică la temperatură constantă, 140°.*

Dacă se pleacă de la un amestec topit de 60% Cd și 40% Bi se va cristaliza întîi Cd, treptat de-alungul curbei BE, iar la temperatura de 140°C, corespunzătoare punctului E se solidifică toată masa lichidă rămasă la aceeași temperatură, în oarecare timp.

Cea mai joasă temperatură de solidificare a unui aliaj, aici 140°C, se numește *temperatură eutectică.* În sistemul Bi—Cd luat ca exemplu, aliajul cu compoziția 40% Cd + 60% Bi (fig. 24), care se solidifică în întregime la temperatura constantă de 140°C, se numește *amestec eutectic*, sau simplu, *eutectic.*

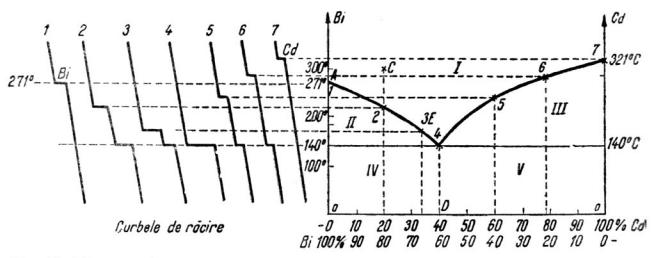


Fig. 24. Diagrama temperatură-compoziție a aliajului Cd—Bi care formează un eutectic.

Pe diagrama din figura 24 se disting mai multe domenii notate cu cifre romane, astfel:

I. Aliajul lichid de Cd + Bi, în orice proporție, tot domeniul deasupra curbei AEB.

II. Aliajul lichid + cristale de Bi (AEA'). În aliajul lichid, bismutul este dizolvantul, iar cadmiul substanța dizolvată.

III. Aliajul lichid + cristale de Cd (BEB'). În aliajul lichid, cadmiul este dizolvantul, iar bismutul dizolvatul.

IV. Amestec eutectic + cristale de Bi(A'EDO). Eutecticul este dizolvantul, iar bismutul dizolvatul.

V. Amestec eutectic + cristale de Cd (EB'O'D). Eutecticul este dizolvantul, iar cadmiul dizolvatul.

În punctul E, ambele metale cristalizează simultan și formează eutecticul. De-a lungul verticalei ED, care separă domeniile IV și V, se află numai eutectic.

Observat la microscop, după șlefuire și tratament chimic, *eutecticul* se arată ca un *amestec intim, omogen*, format din *cristale foarte mici* de Bi și de Cd. Diagramele de felul sistemului Bi-Cd sînt caracteristice pentru toate cazurile cînd două metale sînt solubile în orice proporție în stare lichidă dar complet insolubile în stare solidă. Un exemplu asemănător este sistemul Pb (p.t° 327) — Sb (p.t° 630°); eutecticul corespunzător are compoziția 13% Sb și 87% Pb, cu temperatura eutectică de 246°C.

Din punct de vedere practic, numai aliajul cu compoziție eutectică este cel mai omogen și are proprietățile tehnico-mecanice cele mai bune, putîndu-se prelucra cel mai bine. Dacă unul din componenți este în exces față de compoziția eutecticului, se va separa mai întîi excesul, care va fi înglobat în eutectic, dînd un aliaj *neomogen* cu proprietăți mecanice mai slabe.

Pe o diagramă ca cea din figura 24 se poate deduce ușor că de-a lungul curbelor AE sau EB se află în echilibru două faze: faza lichidă și faza solidă a aliajelor respective. Aceste echilibre și în cazul aliajelor, ascultă de *legea fazelor* a lui J. W. Gibbs.

În general, aliajele nu sînt influențate decît foarte puțin de presiune, pentru că tensiunea de vapori a metalelor este neglijabilă, iar metalele solide sau topite nu sînt decît extrem de puțin compresibile. De aceea, la aliaje, legea fazelor se aplică într-o formă puțin simplificată:

$$F + L = C + 1 \quad \text{în loc de} \quad F + L = C + 2.$$

La sistemul alcătuit din două metale, exemplul de mai sus Bi + Cd (fig. 24), în regiunea I, deasupra curbei de solidificare sistemul este format dintr-o *singură fază*, faza lichidă omogenă. Aici sistemul are 2 grade de libertate, adică se pot varia temperatura și concentrația, fără să apară sau să dispară vreo fază, deci avem un *sistem bivariant*.

De-a lungul curbelor AE și EB sînt în echilibru două faze: lichidă și solidă, adică soluție saturată de bismut în topitură sau de cadmiu în topitură și solidele corespunzătoare Bi sau Cd. Aici *sistemul are un singur grad de libertate:* dacă este fixată temperatura, atunci concentrația (propor-

ția metalelor) în faza lichidă este exact determinată; dacă se fixează o anumită concentrație a topiturii, atunci temperatura la care începe separarea unei faze solide este exact cunoscută, deci *un sistem univariant.*

La punctul eutectic, topitura este în echilibru cu eutecticul *(amestec mecanic de două faze),* iar la concentrația și temperatura de la punctul eutectic sînt de față *trei faze,* sistemul devine *invariant* în punctul E, singurul punct unde pot coexista lichidul (topitura) și ambele faze solide (Cd și Bi).

4. Două metale solubile reciproc în orice proporție atît în stare lichidă cît și în stare solidă (soluții solide). Ca exemplu, să luăm Cu-Ni. Dar tot așa de demonstrative sînt și sistemele Cu-Au, Ag-Au, Fe-Co, Fe-Ni etc.

Prin răcire, indiferent de proporția componenților, topitura se întărește formînd *cristale mixte* (soluții solide). În aceste cazuri nu se înregistrează vreun eutectic, iar *curbele licvidus* (curba superioară) și *curba solidus* (curba inferioară) unesc punctele corespunzătoare temperaturilor de topire a diferitelor amestecuri ale celor doi componenți. Cristalele separate conțin totdeauna ambii componenți, iar conținutul lor relativ depinde de compoziția topiturii. *Curba solidus* caracterizează compoziția cristalelor separate la diferite temperaturi și se află în echilibru cu topitura, care are compoziția indicată de curba liquidus, pentru temperatura considerată.

Să urmărim procesul de solidificare a topiturii căreia îi corespunde compoziția din punctul P. Temperatura de răcire a acestei compoziții pînă la începutul cristalizării este marcată de verticala PL_1' (fig. 25).

Intersecția acestei verticale cu crba liqui dus, în punctul L_1' corespunde începutului separării cristalelor din topitură. Conținutul de Ni în cristale este mai mare decît în topitură și este reprezentat de punctul S_1 de pe curba solidus (70% Ni + 30% Cu).

În topitură crește procentul de cupru. Dacă temperatura se coboară mai mult, va crește conținutul în cupru al cristalelor separate dar va fi totdeauna mai mic decît în topitura cu care se află în echilibru.

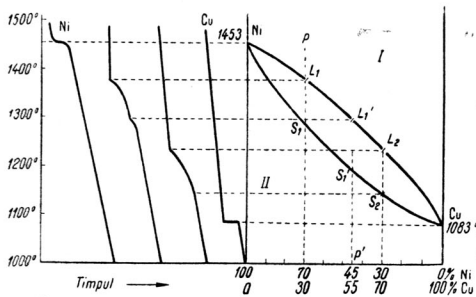


Fig. 25. Diagrama aliajului Cu—Ni care formează soluții solide.

Cristalele mixte (soluţiile solide) reprezintă o fază solidă de compoziţie variabilă, care rămîne mereu omogenă. Cu ajutorul razelor X s-a constatat că *sînt mai multe feluri de soluţii solide.*

Dacă metalele componente ale aliajelor au atomul cu dimensiuni foarte apropiate, atunci atomii unui metal pot înlocui atomii celuilalt în orice punct al reţelei cristaline. Acestea sînt *soluţii solide* realizate *prin substituţie*, cum este tocmai cazul aliajului Ni-Cu. Raza atomului Cu este 1,28 Å, iar cea a atomului Ni este 1,24 Å (fig. 26, *a*).

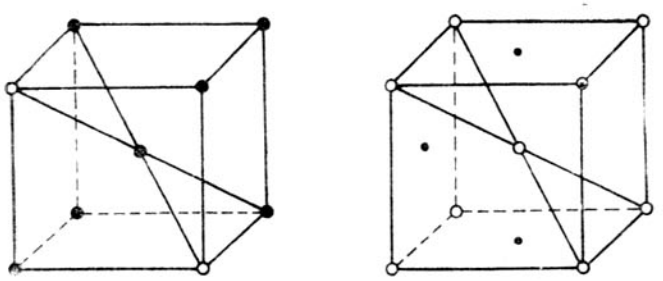
Cînd atomii metalului (componentului) care se dizolvă au dimensiuni mai mici, ei pot pătrunde în spaţiile reţelei cristaline printe atomii celuilalt metal. Rezultă astfel *soluţie solidă de interstiţie* (de pătrundere fig. 26,*b*). În general, astfel de soluţii solide posedă o duritate mare. De exemplu, fonta şi oţelul, formînd sisteme Fe-C, sînt soluţii solide de interstiţie. Atomul de Fe are raza de 1,27 Å, iar cel de C numai 0,77 Å şi deci, fiind mai mică, atomul de C poate pătrunde în cristal printre atomii de fier.

Acelaşi aranjament de interstiţie se realizează şi cu H, B sau N, în hidruri, în boruri sau în nitruri metalice.

Metalele aparţinînd aceleiaşi grupe sau subgrupe din sistemul periodic (de ex.: K-Rb, Ag-Au, Cu-Au, Mo-W, Ni-Pd, As-Sb) precum şi cele din subgrupe nu prea îndepărtate (de ex.: Pd-Ag, Ni-Cu, Mn-Fe, Fe-Ni, Rh-Pt, Ir-Pt, In-Pb) au tendinţa de a forma serii continue de *soluţii solide.*

Pentru a se forma serii continue de soluţii solide este necesar ca cele două metale să fie izomorfe, să aibă o reţea cît mai asemănătoare, pentru ca atomii unui metal să se poată substitui în reţeaua celuilalt metal care rămîne de acelaşi tip cu cea a metalului pur, formînd soluţii solide de substituţie. De asemenea, se cere ca razele atomilor să nu fie prea deosebite. Dacă diferenţa dintre raze trece de 15%, metalele nu mai sînt solubile în orice proporţie, în stare solidă.

La unele soluţii solide, de exemplu, în sistemul Cu—Au, în proporţie de aproximativ 1:1, cristalizate la temperatură ridicată în reţea cubică compactă (cu feţe centrate), cele două feluri de atomi sînt repartizaţi la întîmplare. Printr-un anumit tratament termic (recoacere) se produce o rearanjare a reţelei: atomii de Cu la colţurile cubului, iar atomii de Au în centrele feţelor, astfel că în reţea se distirg planuri paralele de atomi de



a) *b)*

a, Cristal mixt prin substituţie • Ni; ○ Cu *(şi invers)*

b, Cristal mixt prin interstiţie ○ Fe; • C

Fig. 26. Cristale mixte (soluţii solide): *a* — soluţii solide formate prin substituţie; *b* — soluţii solide de interstiţie.

Cu și respectiv de atomi de Au. Forma cubică a rețelei se modifică puțin spre forma patratică. *Astfel de rețele ordonate se numesc suprarețele*, fenomen care este deosebit de polimorfie cînd în formele polimorfe pozițiile atomilor variază mult.

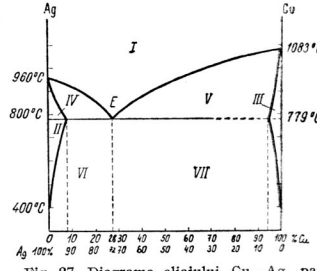


Fig. 27. Diagrama aliajului Cu—Ag, parțial solubile.

5.2. ALIAJE DIN METALE PARȚIAL SOLUBILE ÎN STARE SOLIDĂ

Aliaje binare total insolubile în stare solidă sînt relativ puține. Cel mai des se întîlnesc aliaje binare în care cele două metale sînt numai parțial solubile în stare solidă. În aceste cazuri, diagramele de echilibru termic au o altă înfățișare, și anume prezintă *lacune de solubilitate*. De exemplu, sistemul Cu-Ag. La concentrații mici de cupru (0 ... 8% Cu) în argint sau de argint (0 ... 5% Ag) în cupru, se formează soluții solide și în diagramă apar curbe de lichidus și solidus (fig. 27).

La concentrații care corespund mijlocului diagramei, aceste două metale nu mai sînt solubile și diagrama prezintă o lacună de solubilitate.

În această regiune, la temperatura de 779°C se formează un eutectic cu compoziția de 28% Cu + 72% Ag. Dar aici, cele două faze care formează eutecticul nu sînt metalele curate Ag și Cu, ci soluțiile solide de puțin cupru în argint și de puțin argint în cupru.

Pe diagramă (fig. 27) domeniul I reprezintă condițiile în care poate exista amestecul topit al celor două elemente, Ag și Cu, în orice proporție.

Domeniul II cuprinde soluție solidă cu puțin Cu în Ag.

Domeniul III, soluție solidă cu puțin Ag în Cu.

Domeniul IV reprezintă faza lichidă plus soluția solidă II.

Domeniul V este format din faza lichidă plus soluția solidă III.

E este punctul eutectic format din 28% Cu și 72% Ag.

Regiunea VI cuprinde $E + II$; regiunea VII este $E + III$.

La temperaturi mai joase de 400°C, cuprul se separă pur din soluția solidă.

Metalele care se deosebesc mult prin electronegativitate cum sînt cele din grupele I, II și metalele tranziționale, pe de o parte, față de cele din grupele principale III, IV, V, VI, au o tendință mai redusă de a forma soluții solide și, în stare solidă, *aparlacune de miscibilitate* sau se formează *combinații intermetalice*.

5.3. ALIAJE BINARE CU FORMARE DE COMBINAȚII INTERMETALICE

În sistemele de aliere între două soluții solide saturate pot să apară compuși intermetalici cu structuri proprii, cu rețele cristaline diferite de ale metalelor componente, cu compoziție și formule chimice bine determinate.

Diferențele dintre aceste aliaje și metalele componente sînt cu atît mai mari cu cît diferența de electronegativitate este mai mare. În compușii intermetalici care pot să rezulte, raportul dintre atomi nu este corespunzător valențelor lor, așa cum se prezintă cazul în combinațiile propriu-zise (acizi, baze, săruri ...), dar nu variază nelimitat ca în cazul soluțiilor solide.

Rețelele compușilor intermetalici sînt stabile numai între anumite limite de compoziție. Cristalele acestor compuși sînt mai puțin plastice, mai dure și mai fragile. Au rezistență mecanică mai mare decît a metalelor componente, dar conductibilitatea lor termică și cea electrică mai reduse, apropiindu-se de cea a nemetalelor. Deci, prin solidificarea topiturii unui amestec se poate separa o combinație intermetalică ca un metal (aliaj) nou, cu caracteristici proprii și compoziție omogenă definită chimic. Să luăm ca exemplu sistemul Mg-Pb (fig. 28).

Punctul de topire al Mg este 650°C, iar cel al Pb 327°C. Prin răcirea amestecului topit de Mg și Pb se formează două eutectice : la 460°C eutecticul E_1, iar la 250°C eutecticul E_2. La temperatura de 551°C, curba prezintă un maximum care corespunde unei compoziții de 80% Pb și 20% Mg, ce reprezintă un compus intermetalic definit, cu formula Mg_2Pb.

Eutecticul E_1 este format din Mg și Mg_2Pb, iar eutecticul E_2 este format din Mg_2Pb și Pb. De-a lungul curbei AE_1 se separă din topitură Mg. Pe porțiunea de curbă E_1CE_2 se separă compusul intermetalic Mg_2Pb, iar pe porțiunea E_2B se separă din topitură Pb. Diagrama se împarte în două părți prin verticala CD, care unește cîmpurile a două diagrame, corespunzînd fiecare unui amestec binar definit cu separare de eutectice, astfel : amestecul binar dintre Mg și Mg_2Pb cu formarea eutecticului E_1 și amestecul binar Mg_2Pb și Pb cu formarea eutecticului E_2.

Prin urmare, maximele care se înscriu pe diagramele de solidificare corespund formării unei combinații intermetalice. Cînd două metale pot forma mai mulți compuși intermetalici, care nu se descompun înainte de a se topi,

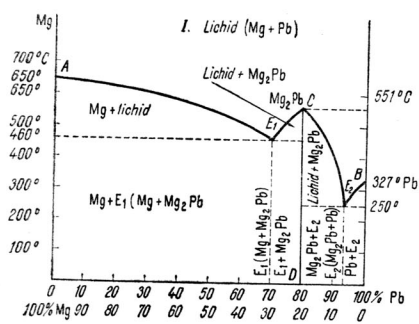


Fig. 28. Aliaje binare cu formare de combinații intermetalice. Sistemul Mg — Pb.

apar mai multe maxime pe curba de solidificare. Cînd au loc și alte fenomene, diagramele au înfățișare mult mai complicată.

Cînd diferența de electronegativitate între două metale este accentuată (unul, de exemplu, are caracter semimetalic) sau cînd unul dintre metale cedează ușor electroni, iar celălalt acceptă ușor electroni, atunci se formează combinații intermetalice cu formule corespunzînd valențelor obișnuite. De exemplu, Mg_2Ge, Mg_3As_2, MgSe ... pe a căror diagramă apare un maxim pronunțat. Acest fel de combinații intermetalice cristalizează în tipuri de rețele amintind combinațiile ionice, uneori inversate, adică anionul în locul cationului sau semimetalul în locul metalului. Ele au conductibilitate electrică mică, de unde rezultă că rețelele lor sînt intermediare între cele metalice și ionice.

Aliajele dintre metalele tranziționale și semimetalele din grupele V și VI (As, Sb, Bi; Se, Te, Po) au formule aparent stoechiometrice simple (CuSn, CrTe, MnSb, NiAs ...), iar rețelele lor sînt de un tip intermediar, între rețelele atomice și cele ionice.

Metalele tranziționale aliate cu metalele din subgrupele II și III principale sau cu Pb pot forma — după proporțiile componenților în aliaj — mai multe rețele caracteristice, care apar ca *faze intermediare*, dar care nu sînt totdeauna stabile pînă la temperatura camerii. Fazele intermediare pot fi exprimate prin formule aparent stoechiometrice, după raportul dintre numărul atomilor celor două metale, cu toate că nu corespund valențelor normale. De exemplu: Cu_5Sn, $CoZn_3$, Cu_5Zn_8, Fe_5Zn_{21}, Ag_5Al_3, $Na_{31}Pb_8$. În fazele intermediare, proporțiile dintre atomi nu sînt rigide, ca în combinațiile adevărate, nici nu pot varia în mod nelimitat ca în soluțiile solide. Rețelele lor sînt stabile numai între anumite limite de compoziție, care variază cu temperatura.

Acest fel de „combinații" posedă multe proprietăți caracteristice metalelor, ceea ce arată că nu toți electronii disponibili sînt folosiți pentru legăturile de valență. Afinitatea chimică dintre aceste metale este determinată de un anumit raport între numărul de electroni de legătură (de valență) și numărul de atomi ai rețelei. În foarte multe cazuri, unui astfel de raport numeric îi corespunde o rețea structurală bine determinată. Cu alte cuvinte, *pentru o structură dată, raportul dintre numărul total al electronilor de valență și numărul atomilor este*, în general, *constant*. Aceasta este regula lui Hume-Rothery. Raporturile date de regulă sînt 21 :14, 21 :13 și 21 :12, corespunzînd structurilor: rețea cubică centrată intern, rețea cubică complicată (cu mulți atomi într-o celulă unitară) și, respectiv, rețea hexagonală compactă. Să luăm de exemplu alama. Ea prezintă trei combinații intermediare: CuZn, Cu_5Zn_8 și $CuZn_3$ (Tab. 21). pentru care avem corespunzător cele trei rețele cristaline (β, γ, ε,)

pentru CuZn (β) $\quad \frac{1+2}{2} = \frac{3}{2} \left(\text{sau } \frac{21}{14}\right)$

pentru Cu_5Zn_8 (γ) $\quad \frac{1+16}{13} = \frac{21}{13} \left(\text{sau } \frac{21}{13}\right)$

pentru $CuZn_3$ (ε) $\quad \frac{1+6}{4} = \frac{7}{4} \left(\text{sau } \frac{21}{12}\right)$

Tabela 21

Regula Hume-Rothery aplicată la unele combinații intermetalice

Combinațiile intermetalice	Rețeaua structurală	Raportul = $\frac{\text{nr. electroni}}{\text{nr. atomi}}$
$Cu^{I}Zn^{II}$, $Ag^{I}Cd^{II}$, $Ag^{I}_{3}Al^{III}$ $Cu^{I}Si^{IV}$, $Cu_{5}Sn^{IV}$, $Ni^{0}Al^{III}$ $Ag^{I}Zn^{II}$, $Au^{I}Cd^{II}$, $Co^{0}Zn^{II}_{3}$	Rețea cubică centrată intern β	21 :14 (= 1,50) H—R (3 :2) (1,48) Ione
$Cu^{I}_{5}Zn^{II}_{8}$, $Ag^{I}_{5}Zn^{II}_{8}$, $Cu^{I}_{9}Al^{III}_{4}$ $Fe^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$, $Co^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$, $Pt^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$ $Au^{I}_{5}Cd^{II}_{8}$, $Cu^{I}_{31}Sn^{IV}_{8}$	Rețea cubică compactă γ	21 :13(= 1,615) H—R (1,538) Ione
$Cu^{I}Zn^{II}_{3}$, $Cu^{I}_{3}Sn^{IV}$, $Au^{I}Cd^{II}_{3}$ $Au^{I}Zn^{II}_{3}$, $Ag^{I}_{5}Al^{III}_{3}$, $Fe^{0}Zn^{II}_{7}$ $Cu^{I}_{3}Si^{IV}$	Rețea hexagonală compactă ε	21 :12(= 1,75) H—R (7 :4) (1,75) Ione

Elementele din grupa VIII-a (Fe, Co, Ni, Ru ...) cînd se află în aliaje sînt zerovalente, ceea ce s-a putut dovedi prin măsurători magnetice.

Regula lui Hume-Rothery alătură combinații intermetalice aparent fără legătură între ele. Totuși este posibil ca, în mod excepțional, o combinație intermetalică să aibă o structură caracteristică (una din cele menționate) fără să corespundă regulei lui Hume-Rothery. De exemplu: $Li^{I}Ag^{I}$ (rețea cubică centrată) sau $Li^{I}_{10}Ag^{I}_{3}$ (rețea cubică complicată). Dar regula Hume-Rothery se aplică în foarte multe cazuri.

Luînd în considerare numărul electronilor necesari pentru umplerea benzilor de energie accesibile, Jones a demonstrat că, atunci cînd o bandă este complet ocupată, cîțiva electroni în exces pot să ocupe nivele în banda de energie următoare. Structura benzii se poate schimba în așa fel încît numărul nivelelor accesibile în banda mai joasă poate crește, adică se formează o fază nouă care lărgește banda de energie. Jones a calculat că numărul electronilor pe atom necesari pentru a umple benzile de energie cele mai joase sînt 1,48 respectiv 1,538 și respectiv 1,75 pentru cele trei tipuri de rețele menționate. Aceste valori sînt concordante cu cele ce rezultă din regula lui Hume-Rothery (1,50, 1,615 și 1,75) după cum se poate vedea în tabela 21.

5.4. ALIAJE TERNARE

Diagramele de echilibru ale sistemelor ternare se construiesc în trei coordonate, adică în spațiu. Concentrația componenților (procentual) se trec pe plan orizontal pe laturile unui triunghi echilateral, iar temperaturile pe verticală.

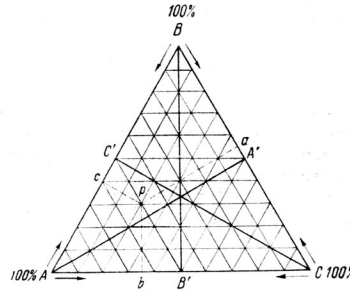


Fig. 29. Diagrama de echilibru al unui sistem ternar.

În vîrfurile triunghiului (fig. 29) se notează componenţii puri: A B, C (100%). Pe laturi se află sistemele binare: $A-B$, $B-C$ şi $C-A$, iar în interiorul triunghiului se înscriu toate aliajele ternare posibile. Pentru a putea stabili compoziţia unui aliaj ternar, se trasează cele trei înălţimi ale triunghiului echilateral: AA', BB' şi CC'. Fiecare înălţime se împarte în zece sau o sută de părţi şi prin aceste puncte de diviziune se duc paralele la laturile respective ale triunghiului. Compoziţia (concentraţia componenţilor) unui aliaj ternar se determină prin *lungimile perpendicularelor* coborîte din punctul considerat pe laturile triunghiului. Din geometrie se ştie că suma perpendicularelor duse din orice punct al triunghiului echilateral pe laturile triunghiului este constantă şi egală cu înălţimea. De exemplu: din punctul P se coboară perpendicularele Pa, Pb şi Pc, suma lungimilor lor fiind:

$$Pa + Pb + Pc = AA' = BB' = CC'.$$

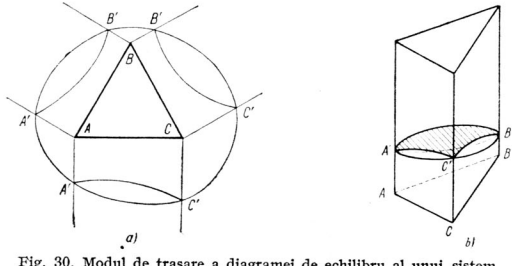


Fig. 30. Modul de trasare a diagramei de echilibru al unui sistem ternar (*a*) şi reprezentarea corespunzătoare în spaţiu (*b*).

Lungimea fiecărei perpendiculare, exprimată în unităţile de diviziune ale înălţimii, corespund conţinutului procentual al unuia dintre componenţii sistemului, deci punctul de intersecţie P indică tocmai compoziţia procentuală a amestecului ternar. De exemplu: $Pa = 50\%\ A$, $Pb = 30\%\ B$ şi $Pc = 20\%\ C$.

Din punctele de pe triunghi se fixează pe verticale (perpendiculare) *temperaturile corespunzătoare*, obţinute prin analiza termică. Punctele critice ale temperaturilor sînt situate în spaţiu şi unirea lor se face trasînd prin ele o suprafaţă continuă (de ex., suprafaţa $A'\ B'\ C'$, fig. 30, *a,b*). La alte aliaje, care nu dau soluţii solide ci eutectice sau combinaţii intermetalice, se obţin diagrame în spaţiu uneori foarte complicate, dar descifrabile.

5.5. VARIAŢIA PROPRIETĂŢILOR ALIAJELOR

Proprietăţile aliajelor depind de compoziţia lor, de structura lor şi de diferite tratamente (mecanice, termice, chimice).

De exemplu, *conductibilitatea electrică* la aliaje care formează eutectice variază treptat cu schimbarea compoziţiei şi mărimea ei este media aritmetică a conductibilităţilor electrice ale metalelor componente (fig. 31 dreapta AB). Dacă prin aliere se formează soluţii solide, variaţia conductibilităţii electrice în funcţie de compoziţia aliajelor se prezintă ca o curbă concavă $A'B'$ (fig. 31). Conductibilitatea electrică a compuşilor intermetalici este proprie lor, independent de elementele componente. O variaţie asemănătoare în funcţie de compoziţie, o prezintă şi *duritatea* aliajelor. Proprietăţile aliajelor nu sînt medie aritmetică decît în anumite cazuri.

Prin aliere şi tratament termic, chimic sau combinat, se pot modifica după necesităţi proprietăţile unui metal de bază. Pot fi aduse schimbări privind caracterul electro-chimic, punctul de topire duritatea, densitatea, plasticitatea, rezistenţa şi elasticitatea, conductibilitatea termică sau electrică, proprietăţile magnetice etc. Se urmăreşte şi se pot obţine aliaje dure, aliaje refractare, aliaje rezistente la coroziune, aliaje cu punct de topire scăzut etc.

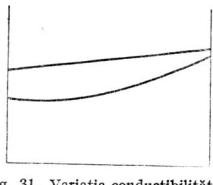


Fig. 31. Variaţia conductibilităţii electrice a unui aliaj care formează eutectic. AB şi soluţii solide $A'B'$

Utilizarea aliajelor este vastă şi foarte diferită. De exemplu, pentru confecţionarea de scule, construirea de diferite aparate, maşini, material rulant(vehicule de tot felul), nave marine, nave aeriene, nave cosmice, rachete cosmice şi altele.

5.6. COMBINAȚIILE NESTOECHIOMETRICE (BERTHOLIDE)

Combinații în stare solidă, mai ales oxizii și sulfurile metalelor tranziționale, prezintă adeseori compoziții în care atomii nu intră în raporturi de numere întregi, în conformitate cu legea proporțiilor definite (P r o u s t), deci au o compoziție nestoechiometrică. Acest fenomen a fost studiat mai întîi de N i k o l a i S i m i o n o v i c i K u r n a k o v (1860—1941).

Combinațiile de tipul FeO (*wüstita*) și FeS (*pirotina*) menționate ca având o compoziție nestoechiometrică, au fost numite de K u r n a k o v *nedaltonide* sau *bertholide*. Numirea din urmă amintește polemica dintre L o u i s J o s e p h P r o u s t (1754—1826) și C l a u d e L o u i s B e r t h o l l e t (1748—1822); ultimul apăra punctul de vedere al combinării elementelor în proporții nedefinite.

Nestoechiometria unor combinații decurge din anumite particularități ale rețelelor cristaline, din anumite imperfecțiuni sau defecte ale acestora și deci nu pune în discuție valabilitatea legilor proporțiilor definite, respectiv multiple (fig. 32).

Într-o rețea cristalină, poziția unui anion sau unui cation poate să rămînă neocupată: *defecte Schottky* (Fig. 32, *a*); neutralitatea electrică a cristalului se menține prin variația valenței altui ion de același fel sau de semn contrar.

Există rețea cu exces de cationi (fig. 32,*b*) sau anioni, ca urmare a prezenței unui număr de cationi sau anioni în plus în interstiții.

În alte cazuri un ion poate părăsi poziția sa normală, care rămîne vacantă, și se poate intercala interstițial între alți ioni în rețea, ducînd la așazisul *defect Frenkel* (fig. 33).

Există și alte defecte ale rețelelor cristaline ale combinațiilor binare obișnuite. La aliaje, în special pentru *fazele intermediare* (combinații intermetalice), defectele de rețea pot să rezulte prin schimbarea locului a doi atomi între ei (fig. 34). Aliajele intermetalice pot forma diferite rețele caracteristice, care apar ca *faze intermediare* în diagrama de faze. De exemplu, Cu_3Zn_8, Cu_5Zn_6, Fe_5Zn_{11} și, după cum se vede, raportul lor nu corespunde valențelor metalelor respective, ele se află în raport nestoechiometric.

Dacă considerăm FeS (*pirotina*), ea are o compoziție variabilă de la FeS la $FeS_{1,14}$ (100Fe:114S). Rămînea de precizat dacă substanța conține ex-

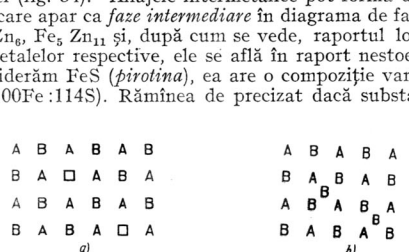


Fig. 32. Rețea cu exces de anioni *a* sau exces de cationi *b*.

Fig. 33. Defect Frenkel.

Fig. 34. Defecte de rețea în combinații intermetalice.

ces de S (S interstițial) sau dacă atomii de Fe sînt mai puțini. Dacă are S în plus, față de raportul stoechiometric, atunci densitatea ar trebui să crească odată cu creșterea conținutului de sulf, iar în cel de al doilea caz ar trebui să scadă, față de densitatea compusului FeS (cu raport exact stoechiometric). Densitatea acestui *compus ideal* s-a calculat din dimensiunile celulei elementare ale cristalului stabilite cu ajutorul razelor X. Determinările experimentale pe această cale, au dovedit că FeS este deficientă în fier, deci din rețeaua ideală a sulfurii de fier lipsesc atomi de Fe, dar rețeaua nu este modificată. În consecință s-a dovedit că compoziția sulfurii feroase variază între $Fe_{1,00}S$ și $Fe_{0,88}S$. Cristalul își menține neutralitatea electrică, deoarece o parte din ionii Fe^{2+} se transformă în Fe^{3+}.

În același mod s-a dovedit că nu există FeO (*wüstita*) cu compoziție exactă, ci *oxidul feros* are o compoziție cuprinsă între $FeO_{1,05}$ și $FeO_{1,19}$ la 1400°C. Lipsesc deci din rețea 5—15% cationi de Fe^{2+} și un număr echivalent de cationi Fe^{2+} sînt transformați în Fe^{3+}.

Cei trei oxizi ai fierului Fe_2O_3- γ, Fe_3O_4 și FeO se află în echilibru cu oxigenul, la diferite temperaturi, și pot trece unii în alții: $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$, ceea ce se poate scrie și: $FeO \rightarrow FeO_{1,33} \rightarrow FeO_{1,5}$. Aceste transformări se pot explica astfel: FeO sau Fe_3O_4, formînd rețele compacte de ioni O^{2-}, cu ionii de $Fe^{2+(3+)}$ în goluri octaedrice, se măresc alipind la suprafața cristalelor ioni de O^{2-} proveniți din moleculele de O_2 absorbite din aer. Electronii necesari formării O^{2-} sînt cedați de ioni Fe^{2+}, care trec în Fe^{3+}, iar acești ioni de Fe^{3+} migrează în rețea, repartizîndu-se uniform în golurile octaedrice nou formate.

Procesul invers, al trecerii $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ (prin încălzire) se petrece prin desprindere de la suprafața cristalului a unor atomi de oxigen după ce aceștia au cedat electronii lor în exces ionilor de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, concentrîndu-se astfel în rețeaua rămasă.

Acest fenomen se întîlnește și la TiO_2, MoO_3, CeO_2, UO_2, ZnO etc., precum și la oxizii micști ($BaO.TiO_2$, $CoO.Al_2O_3$ ...).

În cazul ZnO, de exemplu, un ion de Zn^{2+} este transferat în interstițiile rețelei, captînd totodată un electron cedat de la un ion O^{2-}, astfel $Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^+$ și $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$, iar anionul $2O^{2-} \xrightarrow{-4e^-} O_2$ și moleculele de O_2 părăsesc sistemul.

În mod asemănător se poate ca, în cristalele de NaCl să apară atomi Na în poziții de Na^+, cu defecte Schottky, în locul unui număr egal de anioni.

Pe de altă parte se știe că substanțele ionice solide nu conduc curentul electric, atunci cînd rețelele lor sînt fără defecte. La temperaturi ridicate, electroliții solizi fără defecte de rețea devin conductori electrici, deoarece în aceste condiții electronii se pot deplasa în rețea. *Cristalele cu rețele defecte pot fi semiconductoare.*

Cristalele care conțin cationi ai aceluiași element, în trepte de oxidare diferită, cum sînt Fe^{2+} și Fe^{3+}, conduc curentul electric prin salturi de electroni de la un ion la altul. De aceea este suficient un mic defect de rețea, pentru ca un compus neconductor să dobîndească o conductibilitate apreciabilă. Chiar oxizii cei mai stabili (Al_2O_3) devin semiconductori la temperatură ridicată.

Conductibilitatea oxizilor semiconductori variază cu presiune parțială a oxigenului cu care se află în echilibru. Între oxizii de fier, magnetita Fe_3O_4, cristalizată în sistem cubic, prezintă un caz particular, deoarece ea este aproape la fel de bună conductoare ca și un metal. În magnetită, ionii de Fe^{2+} și Fe^{3+} se află în proporție de $2Fe^{3+}$: $1Fe^{2+}$, repartizați în golurile unei rețele compacte de ioni O^{2-}. Alți oxizi cu compoziție asemănătoare, cum sînt Mn_3O_4 sau Ni_3O_4, conduc mult mai slab curentul, deoarece au o altă structură cristalină.

Capitolul 6

COMBINAȚII ANORGANICE ALE METALELOR

6.1. HIDRURI

Hidrogenul se combină direct sau indirect cu celelalte elemente și formează o clasă de combinații numite *hidruri*. Hidrurile se pot subîmpărți în 3—4 grupe: a. Hidruri volatile sau moleculare; b. Hidruri ionice sau saline; c. Hidruri anionice sau complexe; d. Hidruri interstițiale (de inserție).

6.1.1. Hidrurile volatile

Sînt formate cu elementele nemetalice și cu unele metale slab electropozitive din grupele principale III—VII (tabela 22).

Cele mai multe dintre aceste hidruri se formează prin unirea directă dintre elemente în urma unei reacții exotermice sau prin acțiunea unui acid

Tabela 22

Clasificarea hidrurilor

Hidruri ionice		Hidruri interstițiale (în general nestoechiometrice)										Hidruri covalente				
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
EH	EH_2	EH_3										$(EH_3)_n$	EH_4	EH_3	EH_2	EH
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											$(AlH_3)n$	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga_2H_6	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	InH_3	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La (lantanidele)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	$(TlH_3)x$	Pb	Bi	Po	
Fr	Ra	Ac	.	.	.	U	.	.	.	.	.					

asupra unor combinații metalice (așa rezultă H_2S, H_2Se ...). Ele sînt gaze sau lichide ușor volatile (H_2O). În stare lichidă, unele dintre acestea prezintă anomalii în proprietățile lor fizice (puncte de topire, de fierbere, căldurile de vaporizare etc.). Așa se comportă hidrurile elementelor nemetalice cu electronegativitate mare (NH_3, OH_2, FH), care permit formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare, precum și mărimea polarității moleculelor hidrurilor respective. Elementele metalice din grupele principale IV ... VII dau hidruri volatile de forma generală MH_{8-n}, în care n = = numărul grupei.

După P a n e t h, aceste hidruri rezultă și în timpul electrolizei unui acid diluat, cînd hidrogenul atomic acționează asupra metalului care formează catodul. Hidrogenul degajat în timpul electrolizei conține pînă la 20% hidrura metalului respectiv. Astfel s-au obținut GeH_4, SnH_4, PbH_4, BiH_3, PoH_2, ultimele fiind foarte nestabile. Hidrurile volatile sînt covalente.

Hidrura de aluminiu se formează prin acțiunea LiH asupra $AlCl_3$ în soluție eterată :

$$AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl$$

în realitate, hidrura de aluminiu este un tetramer solid $(AlH_3)_4$, care nu este nici volatil și nici solubil. De la galiu s-a obținut un dimer Ga_2H_6 lichid, cu p.f. 139 °C. Aceste polimerizări se datoresc deficienței de electroni ca și la bor. Printr-o reacție asemănătoare ca la aluminiu rezultă și InH_3 foarte nestabilă, care se disociază foarte ușor ($InH_3 \rightarrow InH + H_2$). Taliul (III) formează un polimer $(TlH_3)_x$, iar Tl^IH nu se cunoaște.

6.1.2. **Hidruri saline sau hidruri ionice**

Aceste combinații se obțin cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, prin încălzirea lor la 350—400 °C în atmosferă de hidrogen uscat. Li, Ca, Sr și Ba reacționează ușor, dar Na, K, Rb și Cs reacționează mai greu, mai bine cu hidrogen sub presiune. Hidrurile formate sînt de tipul M^IH, respectiv $M^{II}H_2$. Toate formează cristale incolore, cu structură asemănătoare cu halogenurile respective (NaCl). Căldurile de formare ale acestor hidruri scad în grupe după cum urmează :

LiH	21,6 kcal/mol hidrogen ; —		
NaH	13,9 kcal/mol hidrogen ; —		
KH	14,1 kcal/mol hidrogen ;	CaH_2	45,1 kcal/mol hidrogen
RbH	13,5 kcal/mol hidrogen ;	SrH_2	42,3 kcal/mol hidrogen
CsH	13,0 kcal/mol hidrogen ;	BaH_2	40,9 kcal/mol hidrogen

Hidrura de litiu se topește la 680 °, celelalte se descompun în metal și hidrogen pînă la 450 °C. La electroliza acestor hidruri topite se degajă hidrogen la anod, rezultînd astfel ion de hidrură $[H:]^-$

$$\underset{\text{(topit)}}{LiH} \rightleftarrows \underset{\text{(la catod)}}{Li^+} + \underset{\text{(la anod)}}{H^-}$$

Hidrurile saline sînt stabile față de oxigenul uscat la temperatura obișnuită. Ele reacționează cu apa punînd în libertate hidrogen, iar cu CO_2 formează formiați:

$$MH + HOH = MOH + H_2 \quad \text{sau} \quad H^- + H^+ \cdot OH^- = H_2 + OH^-$$

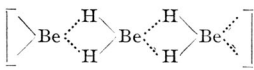
$$LiH + CO_2 = H - C\begin{matrix}=O \\ \diagdown OLi\end{matrix} \quad \text{sau} \quad H^- + CO_2 = HCOO^-$$

Absorbția la rece a apei și a CO_2 prevede posibilitatea ca LiH să fie utilizată în navele cosmice.

Aceste hidruri au acțiune puternic reducătoare.

$$2H_2SO_3 + 2NaH = \underset{\text{(ditionat de sodiu)}}{Na_2S_2O_4} + 2H_2O + H_2$$

Hidrura de beriliu, cu formula empirică BeH_2, se poate obține prin acțiunea hidrogenului asupra metalului. BeH_2 este stabilă pînă la 240°C și se hidrolizează la solvire în apă, deși este rezistentă la acizi. Hidrura de magneziu MgH_2 se obține la presiune ridicată a hidrogenului. Este moderat termostabilă dar descompune apa și alcoolii. Hidrurile de BeH_2 și MgH_2 sînt insolubile în lichide organice și au probabil o structură polimeră întrucîtva asemănătoare cu cea a diboranului, B_2H_6, formînd un polimer în lanț, astfel:



6.1.3. **Hidruri anionice sau complexe**

Unele hidruri covalente pot să formeze hidruri complexe cu anion hidrogenat. De exemplu, dacă asupra clorurii de aluminiu acționează hidrura de litiu în exces, are loc reacția:

$$\underset{\text{alanat}}{AlCl_3 + 4LiH = Li[AlH_4]} + 3LiCl,$$

iar prin reacții analoge se pot obține $Li[GaH_4]$, $Li[InH_4]$ sau și $Li[BH_4]$. Aceasta din urmă poate rezulta și din diboran:

$$B_2H_6 + 2LiH = 2Li[BH_4] \text{ (tetrahidruroborat de litiu).}$$

Numai elementele care au $3e^-$ pe stratul exterior (B, Al, Ga, In) pot să reacționeze astfel.

În toate acestea, Li poate fi substituit cu alte metale, de exemplu:

$$Be[BH_4]_2,\ Al[BH_4]_3 \text{ sau } U[BH_4]_4,\ Mn[AlH_4]_2:$$
$$2Li[BH_4] + BeBr_2 = Be[BH_4]_2 + 2LiBr.$$

$Li[AlH_4]$ este un reducător puternic, ușor solubil în dizolvanți organici (în eter se dizolvă 30 g la 100 cm^3) și se utilizează mult în chimia organică. Acesta se folosește și pentru multe reacții în chimia anorganică, putîndu-se obține borani, silani, germani sau alte hidruri metalice:

$$Li[AlH_4] + SiCl_4 = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl.$$

Dacă se amestecă $Li[AlH_4]$ dizolvată în piridină și eter cu soluție de Cu^IJ în piridină, are loc reacția:

$$CuJ + Li[AlH_4] = CuH + AlH_3 + LiJ.$$

Dacă la soluția devenită roșie ca sîngele se adaugă mai mult eter, se separă un solid cristalin de culoare roșie-strălucitoare, care este CuH stabilă sub 50 °C. Această hidrură are, de fapt o compoziție nestoechiometrică, $CuH_{0,96}$, deci cu deficit în hidrogen și nu se aseamănă cu hidrurile saline

$$2CdCl_2 + Li[AlH_4] = 2CdH_2 + AlCl_3 + LiCl \text{ (în soluție eterică)}$$

Asemănător se obțin FeH_2 și FeH_3, dar sînt foarte nestabile.

Hidrogenii din anionul $[AlH_4]^-$ pot fi substituiți cu diferiți radicali derivînd de la RNH_2, NH_3, PH_3, AsH_3, cu Py etc. De exemplu, $Li[Al(NHR)_4]$, $Li[Al(AsH_2)_4]$, $Li[AlPy_4]$, $Li[AlH(OR)_3]$ etc.

6.1.4. **Hidruri de inserție**

Acestea se obțin de la metale tranziționale prin reacție directă între metalele respective și hidrogen, uneori la rece, alteori la încălzire (300—400 °C), mai ales cu metalele sub formă fin divizată. Hidrurile de inserție (interstițiale) au compoziție nestoechiometrică și pot fi considerate ca fiind un fel de soluții solide de hidrogen în metal. Exemple: $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$, $TaH_{0,8}$, $VH_{0,6}$, $PdH_{0,6}$.

Raportul H/M este variabil și depinde de puritatea partenerilor. De exemplu, s-a izbutit prepararea hidrurii TiH_2, plecînd de la Ti și H_2 perfect puri. De aici rezultă că hidrurile nestoechiometrice s-ar datora impurităților componenților, precum și unor tehnici experimentale necorespunzătoare.

Unele metale pot absorbi cantități mari de hidrogen, cum sînt vanadiul și paladiul, care pot absorbi hidrogen de 850 ori volumul lor, la temperatura camerii.

Pentru studiul hidrurilor, în general, se determină căldura degajată pentru absorbția unui mol de hidrogen, precum și variația relativă a densității (tabela 23). Uneori, datele obținute pentru hidrurile de inserție și hidrurile saline sînt comparabile privind căldura degajată.

Prin absorbția hidrogenului, rețeaua metalelor tranziționale se dilată (metalele se umflă), dar nu se modifică, fapt constatat cu ajutorul razelor X. Sistemul păstrează conductibilitatea și aspectul metalic, dar se micșorează

Tabela 23

Densitățile și căldurile de absorbție ale unor hidruri metalice

	d%	Q		d%	Q
$LaH_{2,76}$	—	+40 kcal	LiH	+52,8	+44 kcal
$CeH_{2,69}$	−17,5	+42 kcal	KH	+39,0	+28,9 kcal
$TiH_{1,73}$	− 15,5	+35 −36 kcal	CaH_2	+ 10	+46,6 kcal

rigiditatea și devin sfărîmicioase. Prin încălzire în vid, hidrogenul este cedat și se obține metalul inițial. La încălzire, hidrogenul este cu atît mai ușor cedat cu cît metalul face parte dintr-o grupă cu număr mai mare în sistemul periodic (V...VIII). Așa se explică difuzarea ușoară a hidrogenului prin metale, la temperaturi ridicate, avînd loc fenomenele de absorbție. și desorbție. Tot prin aceste fenomene se explică și scăderea rezistenței mecanice a fierului în contact cu hidrogenul, la temperaturi înalte.

Unele hidruri interstițiale sînt reducătoare. De exemplu:

$$HgCl_2 + Pb(H)_x \rightarrow Hg + (HCl).$$

În hidrurile interstițiale hidrogenul este atomic cu $r = 0{,}37$ Å și ocupă interstițiile sau nivelele vacante din benzile de energie ale metalelor. Natura legăturii M—H nu se cunoaște cu precizie. Aceste legături M—H pot fi de tipul van der Waals, în cazul inserției pure, sau legătura se apropie de cea covalentă sau de cea a legăturii „punte de hidrogen", sau încă ar putea fi de natura legăturilor între moleculele deficiente în electroni, ca în cazul diboranului B_2H_6 (v. fig. 35). Nu se știe încă ceva precis de sistemele H_2—Ag (Hg, Au). Hidrogenul conținut în electrozi: HgH, MnH, CdH, AlH etc. ar forma radicali liberi anorganici, paramagnetici, ce nu se pot izola.

În stele și pete solare s-au semnalat radicali liberi asemănători: •MgH, •CaH, •BeH alături de •CH, •NH și •OH.

Hidrurile elementelor din subgrupa a III-a secundară, ale lantanidelor și actinidelor se comportă intermediar între hidrurile interstițiale și cele covalente sau chiar ionice.

Hidrurile lantanidelor sînt nestoechiometrice și au conductibilitate metalică: $LaH_{2,8}$; $CeH_{2,8}$; $PrH_{2,7}$.

Hidrurile actinidelor ThH_3, PaH_3, UH_3, AmH_3 au o reactivitate mult mai mare. De exemplu, UH_3 este piroforică și reacționează cu $AgNO_3$, rezultînd Ag, $UO_2(NO_3)_2$ și H_2.

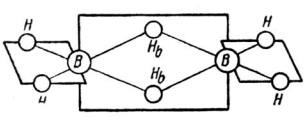


Fig. 35. Structura diboranului, B_2H_6.

6.2. BORURI METALICE

Combinațiile borului cu elemente care au electronegativitate mai mică decît el, cum sînt metalele, se numesc *boruri*.

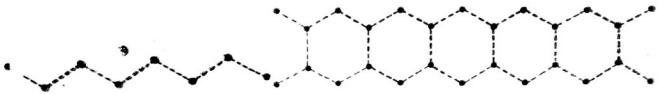


Fig. 36. Boruri MB, în lanț simplu.

Fig. 37. Boruri M_3B_4, în lanțuri duble.

Industrial, borurile se prepară pe diferite căi: reducerea oxizilor metalici cu amestec de carbon și carbură de bor, electroliza boraților topiți sau combinarea directă a elementelor.

Combinarea directă a elementelor se face în vid la temperatură ridicată, circa 2000 °C. Carbura de bor se obține la temperatură ridicată prin reacția:

$$2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO.$$

O borură metalică, de exemplu TiB_2, rezultă din reacția:

$$2TiO_2 + B_4C + 3C = 2TiB_2 + 4CO.$$

Borurile metalice obținute au formulele foarte variate, mergînd de la M_4B pînă la MB_{12}, iar unele metale formează diferite tipuri de boruri, cum este manganul, cu care se pot obține șase boruri de tip diferit: Mn_4B, Mn_2B, MnB_2, Mn_3B_4 și MnB_4. Existența acestor diferite faze pune problema legăturii atomilor în borurile solide.

Dacă considerăm raportul $\frac{(B)_x}{(M)_y}$ se pot avea în vedere diferite cazuri: $x < y$, $x = y$, $x > y$. Se pot distinge astfel *cinci tipuri* de boruri cu structuri diferite.

1. Cînd $x < y$, de exemplu, M_2B — atomii de B sînt izolați printre atomii metalici. În aceste boruri există legături B—M și M—M, dar, nu și legături B—B.

2. Cînd $x = y$, de exemplu, MB — atomii de bor sînt legați în *lanț simplu* în zig-zag (fig. 36).

3. Pentru borurile de tipul M_3B_4, cînd x este numai puțin mai mare decît y, atomii de bor sînt aranjați în lanțuri duble (fig. 37). În structurile 2 și 3 apar legăturile B—B, dar mai există în același timp și legături M—M; borurile sînt încă semimetalice, deși încep să predomine legăturile covalente.

4. Pentru borurile de tipul MeB_2, cum este borura de aluminiu AlB_2, sau MnB_2, prin covalențe, borul formează o rețea *bidimensională* (fig. 38). Metalul se alătură acestui schelet prin legături B—M.

5. Pentru borurile în care $x \gg y$, cum sînt MB_4, MB_6 și MB_{12}, atomii de bor formează o rețea tridimensională (fig. 39). Ca exemple, putem cita borurile ThB_4 și CeB_4 sau CaB_6, SrB_6 și BaB_6. Acestea din urmă ar avea structura CsCl, în care în locul Cs ar fi Ca(Sr, Ba) iar în locul Cl, un octaedru din 6B.

Acești compuși sînt termic foarte stabili. Legăturile B—B și B—M sînt foarte solide. Cele mai multe au puncte de topire foarte ridicate și au duri-

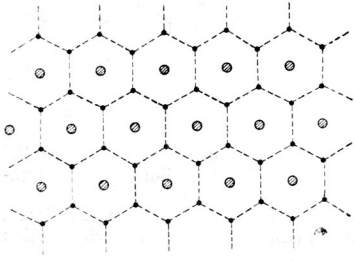


Fig. 38. Boruri MeB_2, rețea bidimensională.

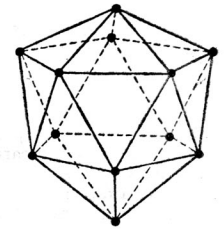


Fig. 39. Boruri MeB_4 ... MeB_{12}, rețea tridimensională.

tate mare (tabela 24), aproape ca cea a diamantului. TiB_2 și ZrB_2 sînt foarte bune conductoare de căldură și electricitate (de zece ori mai mare decît metalele însăși). Borurile bogate în bor și mai ales cele ale metalelor tran-

Tabela 24

Punctele de topire și durităților unor boruri metalice

TiB		VB_2(2100°)	CrB_2(1850°C)
TiB_2	d = 9	V_3B_2	
ZrB	(2995°C)	NbB_2(> 3000°C)	MoB_2(2250°C)
ZrB_2	d = 9	TaB_2(> 3000°C)	WB(2860°C)

ziționale sînt foarte rezistente la acizi dar nu și la agenți oxidanți bazici, ca Na_2O_2. Borurile seamănă cu carburile și nitrurile metalice interstițiale. Borurile metalice de tranziție, foarte dure, formează soluții solide cu carburile și siliciurile și se întrebuințează pentru prelucrarea mecanică a materialelor foarte dure.

6.3. CARBURI METALICE

Combinațiile rezultate prin legarea directă dintre carbon și elementele cu electronegativitate mai mică sau aproximativ egală se numesc carburi. Există diferite tipuri de carburi:

a) *Carburi saline* sau *carburi ionice* (cu metale mai electropozitive din grupele I și II principale).

b) *Carburi interstițiale* cu metalele tranziționale.

c) *Carburi covalente* se formează cu elementele nemetalice (B_4C, SiC). Metodele de obținere a acestor carburi sînt: unirea directă dintre elemente la temperaturi ridicate (2000°); reducerea oxizilor metalici cu cărbune la temperaturi ridicate; încălzirea metalelor în atmosferă de vapori de hidrocarburi.

Carburile saline (ionice) sînt cristaline, incolore și transparente. La temperatura obișnuită nu conduc curentul electric. Aceste carburi se descompun cu apa sau cu acizi diluați și formează hidrocarburi și hidroxizi metalici. În funcție de produsele lor la hidroliză se disting trei clase mai importante:

6.3.1. Carburi care prin hidroliză dau CH_4

Carburile Be_2C și Al_4C_3 conțin ionii C^{4-} și Me^{x+}, evidențiați în cristal cu ajutorul razelor X. Aceste carburi cristalizează cubic, cu *structură inversă* decît în fluorură de calciu (CaF_2): în carburi, cationii ocupă locul anionilor și C^{4-} locul cationilor. Reacționează cu apa astfel:

$$4Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

6.3.2. Acetiluri — carburi care la hidroliză dau acetilenă

Între acestea sînt Na_2C_2, K_2C_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, Cu_2C_2, Ag_2C_2. Aceste carburi conțin ionul C_2^{2-}, care reacționează instantaneu cu apa și formează acetilena:

$$^{(-)}{:}C \equiv C{:}^{(-)} + 2HOH \rightarrow HC \equiv CH + 2OH^-.$$

Carbura de calciu rezultă prin reacția:

$$CaO + 3C \xrightarrow[\text{(p. t. 2300°)}]{2500°} CaC_2 + CO$$

procedeu care se aplică și la noi în țară, la Tîrnăveni.

CaC_2 (carbid) tehnică este o masă cristalină, dură, cenușie, nu se dizolvă în nici un dizolvant. Cu apa reacționează energic

$$CaC_2 + 2HOH = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

În cristale, rețeaua cristalină este formată din Ca^{2+} și C_2^{2-} aranjați ca în NaCl, dar simetria rețelei este a sistemului patratic (și nu cubic ca la NaCl), din cauza formei alungite a ionilor de acetilură (C_2^{2-}). Asemănătoare cu CaC_2 sînt acetilurile de Na și K (Na_2C_2 și K_2C_2), care se obțin din metale (Na și K) și acetilenă. Cu apa dau C_2H_2.

Acetilura de Cu (I) roșie, Cu_2C_2 și *acetilura de Ag galbenă*, Ag_2C_2, se obțin prin introducerea C_2H_2 în *soluții amoniacale* de Cu^+ și Ag^+. Aceste acetiluri nu hidrolizează cu apa ci numai la tratarea cu HCl:

$$Ag_2C_2 + 2HCl = C_2H_2 + 2AgCl.$$

Cu_2C_2 și Ag_2C_2 uscate explodează puternic, la încălzire sau lovire (chiar slabă).

6.3.3. Carburi metalice care la hidroliză dau acetilenă + hidrocarburi nesaturate și saturate

la lantanide: YC_2, LaC_2, TbC_2, YbC_2, LuC_2, Ce_2C_3, Pr_2C_3, Tb_2C_3
la actinide: ThC_2, UC_2.

Toate acestea conțin ionul C_2^{2-}, care la descompunere cu acizi (HCl) formează C_2H_2, etilenă, etan, metan și hidrocarburi superioare. În reacție apar și atomi de H care *hidrogenează* parțial acetilena rezultată:

$$2C_2^{2-} + 6H_2O = C_2H_2 + C_2H_4 + OH^-.$$

Carbura de magneziu: $Mg_2C_3 \xrightarrow{\text{hidroliză}} CH_3{-}C{\equiv}CH$ (metilacetilena sau propina) — aceasta ar indica prezența în cristalul carburii a ionului C_3^{4-} (posibil $^{2-}:C{=}C{=}C:^{2-}$).

Carbura de crom Cr_3C_2 și *carburile* Fe_3C, Co_3C, Ni_3C, Mn_3C reprezintă un tip intermediar între *carburile ionice* și cele *interstițiale*. Sînt descompuse de H_2O și acizi (HCl) formînd $CH_4 + H_2$ pe lîngă (în cazul cementitei) hidrocarburi lichide și solide și C liber — cu toate că atomii de C apar ca unități izolate în rețeaua cristalină. Această comportare față de H_2O, HCl, le deosebește de carburile interstițiale.

6.3.4. Carburi interstițiale

Acestea se obțin prin încălzirea metalului pulverizat cu carbon sau prin încălzirea metalului în vaporii unei hidrocarburi, de exemplu, toluenul, la 2200° și se formează cu metalele tranziționale din subgrupele IV, V și VI (excepție Cr) ale sistemului periodic. Carburile rezultate în formă de pulbere se presează în diferite forme (pentru anumite piese) și se sinterizează în atmosferă inertă între 2500° și punctul lor de topire. La aceste temperaturi înalte, impuritățile se volatilizează și produsul se purifică.

Carburile acestor metale tranziționale au *puncte de topire înalte* și *duritate mare*, cuprinsă între cea a topazului (8) și a diamantului (10) din scara Mohs. Cîteva exemple sînt date în tabela 25.

Deoarece punctele de topire ale unora din aceste carburi sînt ridicate se numesc și *carburi refractare*.

Tabela 25

Carburile interstiţiale (p.t. °C şi duritǎţi)

TiCdur. = (8—9) 3140°C ZrC(8—9)3535°C HfC 3890°C	VC 2750°C NbC 3500°C TaC 3900°C	— Mo_2C 2407°C W_2C(9—10) 2750°C WC(9) 2860°C

Aceşti compuşi sînt extrem de inerţi din punct de vedere chimic. TiC nu este atacată de H_2O sau HCl nici la 600°. Carburile refractare reacţionează încet şi la *roşu* cu oxigenul.

Carbura de vanadiu VC reacţionează cu Cl_2 şi S la roşu.

Structura interstiţială. Formulele compuşilor interstiţiali nu corespund valenţelor obişnuite ale elementelor respective (cu excepţia carburilor de Ti, Zr, Hf). Aceşti compuşi se aseamănă mai curînd cu compuşii intermetalici. Proprietăţile lor fizice corespund metalelor: sînt opace, conduc curentul electric dar mai puţin bine decît metalul pur respectiv; conductibilitatea scade cînd creşte temperatura; la temperatură joasă devin *supraconductibile*; prezintă *paramagnetism* — aproape independent de temperatură — deci posedă electroni liberi (benzi de energie libere) ca şi în reţelele metalice.

Structura aceasta combinată este însă de un tip special: în reţelele cristaline, atomii de *nemetal* ocupă goluri în reţeaua metalului respectiv; reţeaua metalică rămîne cu simetrie neschimbată, numai că distanţele interatomice sînt puţin mărite. Din această cauză *hidrurile, carburile, nitrurile* şi *borurile* metalelor din subgrupele IV, V, VI se numesc combinaţii interstiţiale.

Compoziţia acestor compuşi este adesea *nestoechiometrică* din cauză că ei iau naştere în stare solidă, prin difuziunea atomilor de *nemetal* în golurile reţelei metalului şi unele goluri rămîn neocupate.

Majoritatea metalelor cristalizează în reţele cubice sau hexagonale compacte. Între două planuri de atomi ale reţelei compacte (atomi ca sfere egale), există două tipuri de goluri:

— *goluri tetraedrice* — mărginite de către 4 atomi;

— *goluri octaedrice* — mărginite de cîte 6 atomi.

Prin *ocuparea completă* a golurilor octaedrice ale unei reţele *cubice compacte* (cu feţe centrate), rezultă compuşi de tipul MX, (TiB, TiC, TiN, VC, TaN etc.) cu reţea de tip NaCl.

Dacă sînt ocupate regulat numai 1/2 din golurile octaedrice, rezultă compuşi de tipul M_2X. De exemplu, în V_2C, Mo_2C sau atomii de C ocupă 1/2 din golurile octaedrice.

Într-o reţea *cubică compactă* de sfere egale, numărul golurilor tetraedrice este de 2 ori mai mare decît numărul sferelor. Aceste goluri cu dimensiuni mai mici, nu pot fi ocupate decît cu atomi de H. Dacă toate golurile tetraedrice ar fi ocupate, ar rezulta compuşi MeX_2, cu structura CaF_2, cum ar fi TiH_2. La hidrura de paladiu sînt ocupate 1/4 din numărul golurilor tetraedrice şi ar da formula teoretică Pd_2H sau $PdH_{0,5}$. Tot aşa în cazul reţelelor

metalice hexagonale compacte. De exemplu, în Zr_2H sau în Ti_2H, atomii de H ocupă 1/4 din golurile tetraedrice ale *rețelei hexagonale*.

Carburi interstițiale formează numai metalele cu raze atomice $r > 1{,}3$ Å; acestea au goluri octaedrice suficient de mari pentru atomii de carbon. Deci nu vor forma carburi interstițiale decît metalele situate la stînga liniei frînte în tabela 26.

Tabela 26

Razele atomice

IV	V	VI	VII	VIII
Ti, 1,47 Å	V 1,35 Å	Cr 1,29 Å	Mn 1,28 Å	Fe 1,26 Å
Zr 1,60 Å	Nb 1,47 Å	Mo 1,40 Å	—	Co 1,25 Å
Hf 1,59 Å	Ta 1,47 Å	W 1,41 Å	—	Ni 1,25 Å

Elementele Cr, Mn, Fe, Co, Ni au raze atomice prea mici ($r < 1{,}3$ Å) pentru a putea include interstițial un atom străin, fără ca rețeaua cristalină să sufere deformații prea mari.

Compușii rezultați cu aceste elemente și C, N sau B, au structuri diferite de ale metalelor respective și nici valențele nu corespund celor normale lor. De exemplu, Cr_3C_2, Cr_4C, Mn_3C, Fe_3C, Co_3C, Ni_3C. Acești compuși ai Cr, Mn, Fe, Co, Ni reacționează destul de ușor cu apa și cu acizii diluați.

Natura legăturii dintre atomii metalici și cei ai C, N, B, nu este încă lămurită. Formarea legăturii *metal — nemetal* nu distruge rețeaua metalică în combinațiile cu oxigenul și clorul. Atomii de C, N, B, aflați într-un gol octaedric al rețelei metalice, nu posedă un număr suficient de electroni pentru a forma legături covalente cu cei 6 atomi metalici de care sînt înconjurați. Ar rezulta că legăturile sînt de același tip ca acelea din rețelele metalice, care și ele sînt deficiente în electroni.

6.4. NITRURI METALICE

Nitrurile metalice sînt de trei tipuri: a) Nitruri ionice; b) Nitruri covalente; c) Nitruri interstițiale.

6.4.1. Nitrurile ionice

Nitrurile ionice conțin ionul N^{3-}. Dintre nitrurile alcaline, Li_3N este cea mai stabilă și se obține la încălzire din elemente, printr-o reacție exotermă. Celelalte nitruri, Na_3N, K_3N și Rb_3N sînt explozive și se formează în arc electric între catodul de Pt și anodul dintr-un metal alcalin, sub azot lichid.

Alte nitruri ionice cum sînt cele de Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, de tipul general M_3N_2, asemănătoare celei de litiu, se formează cînd metalele respective se încălzesc în azot. Nitrurile ionice reacționează cu apa, dînd NH_3 și hidroxidul elementului metalic respectiv:

$$Mg_3N_2 + 6H\cdot OH = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3.$$

6.4.2. Nitrurile covalente

Includ compuși volatili de azot cu hidrogen, halogeni sau carbon și compuși nevolatili, cu punct de topire ridicat, rezultați prin combinarea azotului cu elementele din grupa a III-a principală. Așa este AlN. Azotura de bor se poate obține ușor prin încălzirea unui amestec de B_2O_3 și NH_4Cl; produsul BN este o pulbere albă. Prin amestecul $SiCl_4$ cu NH_3 se formează amida $Si(NH_2)_4$, care la încălzire se descompune și rezultă nitrura de siliciu, Si_3N_4. Se cunosc și alte diferite nitruri covalente — S_4N_4, P_3N_3.

6.4.3. Nitrurile interstițiale

Pot fi considerate ca rezultate din inserția atomilor de azot în rețeaua unui metal de tranziție. Multe dintre aceste nitruri au compoziția MN și structură de NaCl. Există nitruri și de altă compoziție, de exemplu, Mo_2N, W_2N, Fe_4N, Mn_4N. Ele se obțin prin încălzirea metalelor pulverizate în atmosferă de amoniac (curent de NH_3) la aproximativ 1200 °C.

Aceste nitruri au adesea o compoziție nestoechiometrică (cu deficit de azot) cu aspect metalic, sînt dure și conductibile electric datorită persistenței în structura lor a benzilor de electroni. Ele au deci o structură analogă borurilor și carburilor interstițiale. Au punct ridicat de topire și duritate mare (Tabela 27).

Tabela 27

Azoturi metalice (p.t. °C și duritați)

TiN (dur. = 8–9) 2950°	VN (d = 9–10) 2570°	CrN
	V_4N	Cr_2N
ZrN (d = 8) 2985°	NbN	MoN
	Nb_2N	Mo_2N
	TaN 3090°	W_2N

6.5. OXIZII ȘI HIDROXIZII METALELOR

Oxigenul formează combinații cu toate elementele, în afară de He, Ne, probabil și Ar, combinîndu-se direct cu ele la temperatura obișnuită sau la temperaturi ridicate (cu excepția halogenilor, a cîtorva metale nobile și gaze nobile).

Cu ajutorul razelor X s-a dovedit existența ionilor de oxid O^{2-}, de peroxid O_2^{2-} și superoxid O_2^- în diferitele tipuri de oxizi.

Cea mai importantă caracterizare chimică a unui element o constituie proprietățile corespunzătoare oxidului și hidroxidului de valență caracteristică, adică aceea care corespunde numărului grupei din sistemul periodic, căreia îi aparține elementul. De la această apreciere fac excepție F, Br, Cu, Ag, Au, elementele din grupa a VIII-a, mai puțin Ru și Os, unele lantanide (Ce, Pr, Tb) și o bună parte din actinide.

Pentru *căldura de formare* a legăturii M—O, la oxizii corespunzători valenței caracteristice, s-a dedus următoarea regulă.

Căldurile de formare ale oxizilor formați cu cationi analogi cu învelișuri exterioare de 18 electroni sau incomplete *sînt mult mai mici* decît cele ale oxizilor formați cu cationi de tipul gazului rar, cu aceeași sarcină și rază apropiată (tabela 28).

Tabela 28

Compararea căldurilor de formare ale unor oxizi metalici

Oxidul	M_2O		MO		MO	
Elementul ionic	Na^+	Cu^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
Raza ionică (Å)	0,98	0,96	1,06	1,03	0,78	0,78
Învelișul electronic exterior al ionului	8	18	8	18	8	16
Căldura de formare a oxidului kcal/echiv.g.	51,5	21,3	75,9	32,6	73,1	29,1

Metode de preparare. Un mare număr de *oxizi normali* se formează prin arderea elementelor în aer sau în oxigen. Oxizii inferiori se obțin din oxizii superiori prin reducere cu carbon sau hidrogen, în anumite condiții. De exemplu, din MnO_2 sau V_2O_5 se obțin MnO, respectiv V_2O_3. Cîteva elemente se oxidează la roșu cu vapori de apă. De exemplu

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Oxizi rezultă şi prin descompunerea termică a hidroxizilor, carbonaţilor, nitraţilor, oxalaţilor etc.:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$2Zn(NO_3)_2 = 2ZnO + 4NO_2 + O_2$$

Oxidul de Cupru, CuO, rezultă prin descompunerea $Cu(OH)_2$ la încălzirea soluţiei apoase în care s-a precipitat. Cei mai mulţi hidroxizi se obţin prin precipitarea ionilor metalici, din sărurile lor solubile, cu un hidroxid solubil, cum sînt NaOH sau KOH. De exemplu: $Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$.

Uneori, prin acest fel de reacţie rezultă un oxo-hidroxid:

$$2Pb^{2+} + 4OH^- = Pb_2O(OH)_2 + H_2O,$$

sau se obţine direct un oxid:

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O.$$

Cîteodată este imposibil să se obţină dintr-o singură fază oxidul stoechiometric corespunzător. De exemplu, FeO se formează cu deficienţă în metal, iar MnO_2 cu deficienţă în oxigen.

Agenţii de oxidare, mai ales acidul azotic, pot forma oxizi. De exemplu, prin oxidarea S cu acid azotic, rezultă SO_2 şi SO_3, prin oxidarea Sn şi Ge, rezultă SnO_2 şi GeO_2.

6.5.1. Compoziţia şi structura oxizilor

Există mai multe tipuri de oxizi în funcţie de natura legăturii M—O cît şi de structura lor.

În acest sens se pot menţiona următoarele tipuri de oxizi:

1. **Oxizi metalici cu caracter predominant ionic**

a. **Tipul MO** conţine ionii O^{2-} şi M^{2+} cu coordinare reciprocă 4:4 sau 6:6. Datorită diferenţei mari de electronegativitate între metal şi oxigen, electronii metalului sînt cedaţi oxigenului. Aşa sînt BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO şi CoO. Oxizii normali din grupa I principală sînt oxizi ionici de tipul M_2^IO şi au, în reţeaua cristalină a antifluorinei, coordinaţia 4:8.

b. **Tipul MO_2** sînt oxizii ThO_2, CeO_2, UO_2 cristalizaţi în reţeaua fluorinei, cu coordinaţie 8:4. Oxizii asemănători ai TiO_2, SnO_2, VO_2, RuO_2, PbO_2 şi TeO_2 cristalizează în reţeaua rutilului, cu coordinaţie 6:3. În MoO_2 şi WO_2 este aceeaşi reţea de rutil puţin deformată.

c. **Tipul MO_3.** De acest tip aparţine ReO_3, cu reţea caracteristică proprie şi CrO_3 şi WO_3 cu aceeaşi reţea puţin deformată.

d. **Tipul M_2O_3.** Aici aparțin oxizi ionici cu structură de corindon (Al_2O_3) și două serii de oxizi ai lantanidelor, cu rețea hexagonală și coordinație obișnuită La_2O_3 și rețea cubică, Sc_2O_3, cu coordinație 6:4.

e. **Tipul M_3O_4.** Oxizii cu această compoziție, de exemplu, Pb_3O_4, au o structură complicată. În rețeaua cristalină participă ionii aceluiași element în treaptă de oxidare diferită, Pb^{IV} și Pb^{II}. La Fe_3O_4 există Fe^{II} și Fe^{III}.

2. **Oxizi metalici cu caracter predominant covalent**

Din această grupă fac parte oxizii de Ag(I), Cu(I) adică Ag_2O, Cu_2O cu legături M—O coliniare și coordinație 2:4. Atomii în PdO și PtO sînt aranjați tetraedral. Oxizii de SnO și PbO au o structură planară, straturi de atomi metalici între straturi de atomi de oxigen și invers. Oxidul $Mo^{VI}O_3$ are de asemenea o structură planară.

3. **Oxizii compleși (oxizii micști)**

Oxizii micști pe lîngă oxigen, cuprind două sau mai multe elemente, în general metale, cu electronegativitate mai mică față de cea a oxigenului. În oxizii micști, ionii O^{2-} au un aranjament compact (cubic, hexagonal) lăsînd goluri tetraedrice sau/și octaedrice în care intră ionii metalici cu raze mai mici, rămînînd și interstiții neocupate. Neutralitatea electrică a rețelei este respectată cînd unul dintre metale poate forma ioni cu sarcini diferite (ex. Fe^{2+}, Fe^{3+}). De exemplu, în spinelii de tipul $FeAl_2O_4$, aranjamentul este cubic cu Fe^{2+} în interstițiile tetraedrice, iar Al^{3+} în cele octaedrice ale rețelei de O^{2-}. Unii oxizi micști formează combinații bine definite cum sînt: perovskita $CaTiO_3$, ilmenita $FeTiO_2$, spinelii, $CoTiO_3$, Bi_2TiO_5 Sr_2TiO_5 etc. Există faze oxidice mixte formînd *soluții cristaline* (soluții solide) sau cu suprastructuri (soluții solide ordonate).

Metodele de preparare ale oxizilor micști sînt foarte diferite:

a — Sinterizarea amestecurilor de oxizi sau de oxizi și carbonați;

b — Calcinarea produselor rezultate prin coprecipitarea ionilor metalici respectivi sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați etc;

c — Piroliza unor complecși organici (oxaloto-, tartrato-complecși etc.) de ex. $Bi_2[TiO(C_2O_4)_2]_3 \cdot 4H_2O$ sau $(BiO)_2[TiO(C_4O_6H_4)_2] \cdot 4H_2O$ etc.;

d — Descompunerea termică a combinațiilor complexe mixte (cationi și anioni complecși). De ex. $[Co(NH_3)_6]_2[TiO(C_2O_4)_2]_3$, $[CrCl(NH_3)_5]_2$ $[Zr(C_2O_4)_4]$ etc. Prin calcinarea complecșilor dați ca exemplu la *c* și *d*, studiați de Const. Gh. Macarovici și colaboratorii, se obțin oxizii micști Bi_2TiO_5, $Bi_2Ti_9O_9$, $Co_2Ti_3O_8$ și respectiv soluția solidă $Cr_2O_3 \cdot ZrO_2$. Există foarte numeroși oxizi micști de diferite tipuri.

Oxizii micști sînt de un deosebit interes practic avînd foarte multe și diferite utilizări. Astfel: în electrotehnică și electronică, ca dielectrici, condensatori, izolatori, semiconductori, transistori, termistori, elemente de memorie în mașinile de calcul electronice; în optică ca lentile sau prizme pentru spectrofotometre de raze infraroșii, rezistente la temperaturi înalte; generatori de ultrasunete ($BaTiO_3$); proprietăți magnetice deosebite; proprietăți catalitice variate ca activitate și specificitate; pigmenți, coloranți; ceramică înalt refractară etc.

4. Oxizi cu structură de lanţ

În această categorie ar fi SeO_2, Sb_2O_3, adică oxizi solizi ai metaloizilor (fig. 40).

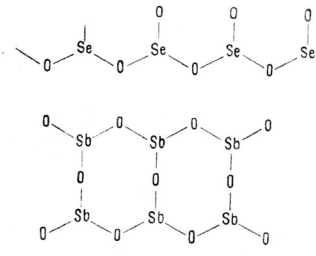


Fig. 40. Oxizi cu structură de lanţ.

5. Oxizi nemetalici, covalenţi

Aceştia sînt: monomeri CO_2 şi SO_2, dimeri P_4O_6 sau $(P_2O_3)_2$ şi As_4O_6 sau $(As_2O_3)_2$, trimeri $(SO_3)_3$.

Privind proprietăţile generale ale oxizilor, se constată că majoritatea oxizilor solizi caracteristici (valenţa maximă) sînt, mai mult sau mai puţin, greu fuzibili. Cei mai greu fuzibili sînt oxizii de Be, Mg, Ca, Zr, Hf şi Th, care se topesc între 2500—3000 °C. Oxizii solizi uşor fuzibili sînt RuO_4 (25 °C) şi OsO_4 (41 °C).

Oxizii caracteristici ai elementelor din perioadele mici *sînt incolori*. În perioadele mari, mulţi oxizi sînt *colorați*, cum sînt cei ai elementelor din:

perioada a 4-a: K, V, Cr, Mn, Cu;
perioada a 5-a: Ag, Cd, In, Sb, Ru;
perioada a 6-a: Hg, Tl, Pb, Bi, Re, Os.

precum şi oxizii multor lantanide şi actinide. Între *oxizii inferiori*, numărul celor coloraţi este şi mai mare.

În ceea ce priveşte *comportarea faţă de apă*, oxizii se pot clasifica în mai multe grupe, după modul cum reacţionează:

1. **Oxizi acizi.** Oxizii elementelor metaloidice din grupele principale IV, V, VI, VII şi cei metalici V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3, Mn_2O_7, OsO_4, RuO_4 reacţionează cu apa şi formează acizi, iar cu *bazele* dau săruri. Metaloizii cu electronegativitate mare formează oxizi acizi.

2. **Oxizi bazici.** Oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează cu apa şi formează baze tari solubile, hidroxizi solubili, adică elemente cu electronegativitate mică şi cu caractere metalice accentuate formează mai ales oxizi bazici.

3. **Oxizi amfoteri.** Oxizii BeO, ZnO se dizolvă în acizi şi în baze, deci au caracter amfoter.

4. **Oxizi indiferenţi** sînt CO, NO nu reacţionează cu apa, nici cu acizi sau baze.

Pentru oxizii bazici, care nu se dizolvă în apă, hidroxizii lor se obţin pe cale indirectă.

Hidroxizii ionilor Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+} pierd apa chiar în condiţiile obişnuite sau prin fierbere în apă trec în oxizi insolubili.

Caracterul bazic amfoter, acid, variază de-a lungul perioadelor, atît la oxizi cît şi la hidroxizi (tabela 29).

Tabela 29

Variația caracterului oxizilor de-a lungul perioadei a 3-a

I	II	III	IV	V	VI	VII	0
Na_2O NaOH bazic solubil	MgO $Mg(OH)_2$ bazic greu solubil	Al_2O_3 $Al(OH)_3$ amfoter greu solubil	SiO_2 $Si(OH)_4$ slab acid greu solubil	P_2O_5 H_3PO_4 acid solubil	SO_3 H_2SO_4 acid solubil	Cl_2O_7 $HClO_4$ acid solubil	Ar

În perioadele mari variația caracterului oxizilor și a hidroxizilor nu mai este așa de simplă (tabela 30).

Tabela 30

Variația caracterului oxizilor și hidroxizilor în perioada a 4-a

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII
K_2O KOH bazic	CaO $Ca(OH)_2$ bazic	Sc_2O_3 $Sc(OH)_3$ slab bazic	TiO_2 $Ti(OH)_4$ TiO_2xH_2O	V_2O_5 H_3VO_4 acid	CrO_3 H_2CrO_4 acid	Mn_2O_7 $HMnO_4$ acid	(FeO_2) H_2FeO_4 acid (în săruri)	CoO $Co(OH)_2$ slab bazic

VIII	I	II	III	IV	V	VI	IIV	0
NiO $Ni(OH)_2$ slab bazic	Cu_2O $Cu(OH)_2$ slab amfoter	ZnO $Zn(OH)_2$ amfoter	Ga_2O_3 $Ga(OH)_2$ slab bazic	GeO_2 H_2GeO_3 $G(OH)_4$ slab acid	As_2O_5 H_3AsO_4 amfoter (acid)	SeO_3 H_2SeO_4 acid	Br_2O_5 $HBrO_3$ acid	Kr

În subgrupele principale proprietățile oxizilor și hidroxizilor variază, accentuîndu-se în general de sus în jos; în subgrupele secundare fenomenul se petrece invers, dar gradal mai slab (Tabela 31).

Tabela 31

Variația proprietăților hidroxizilor în grupe

I	II	II	IV
LiOH bază	$Be(OH)_2$ amfoter	$B(OH)_3$ acid slab $Al(OH)_3$ amfoter	H_2CO_3 acid slab $Si(OH)_4$ acid slab $Ge(OH)_4$ acid slab
CaOH bază tare	$Ba(OH)_2$ bază tare	$Tl(OH)_3$ bază TlOH bază tare	$Sn(OH)_2$ amfoter $Pb(OH)_2$ amfoter

6.5.2. Peroxizi

Peroxizii se numesc acei oxizi care conţin anionul $(O-O)^{2-}$ sau O_2^{2-} şi sub acţiunea acizilor formează H_2O_2.

Cu excepţia Au, toate metalele din grupa I şi cîteva din grupa II-a formează astfel de peroxizi (tabela 32).

Tabela 32

Peroxizii unor elemente

Li_2O_2		MgO_2	ZnO_2
Na_2O_2		CaO_2	CdO_2
K_2O_2	$(NH_4)_2O_2$ (?)	SrO_2	HgO_2
Rb_2O_2	Ag_2O_2	BaO_2	(CuO_2)
Cs_2O_2	Hg_2O_2		

Ei se pot obţine prin arderea metalelor în aer sau oxigen, uneori sub presiune de oxigen. De exemplu, la 400 °C şi 100 at presiune oxigen, amestecul în echilibru: $2SrO + O_2 \rightleftarrows 2SrO_2$ conţine SrO_2, corespunzînd numai la 15% din Sr. Peroxizii se pot obţine şi prin acţiunea oxigenului în soluţiile metalelor în amoniac lichid, la −50 °C.

În general, cu metalele din grupa a II-a rezultă octahidraţi. Dacă la soluţia de $Ca(OH)_2$ se adaugă H_2O_2, se precipită $CaO_2 \cdot 8H_2O$, care poate fi anhidrizat. BaO_2 rezultă prin încălzirea oxidului BaO în aer la 400 °C:

$$2BaO + O_2 \underset{> 600°}{\overset{\sim 400°}{\rightleftharpoons}} 2BaO_2.$$

MgO_2 sau ZnO_2 anhidri se pot obţine prin adăugare de puţin NaOH la soluţii de $MgSO_4$($ZnSO_4$) în perhidrol (30% H_2O_2), iar precipitatele rezultate se usucă pe P_2O_5. Dacă se adaugă perhidrol la o soluţie amoniacală de $CdSO_4$, se precipită CdO_2.

Pentru compuşii din grupa I, existenţa ionului O_2^{2-} se dovedeşte prin reacţia lor cu acizii:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{la rece}} Na_2SO_4 + H_2O_2.$$

Dacă la soluţia de LiOH se adaugă H_2O_2 alcoolică, se precipită compusul $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, care poate fi făcut anhidru. Monohidratul $BaO_2 \cdot H_2O$ este format din ioni Ba^{2+} şi ioni O_2^{2-} aranjaţi în lanţ elicoidal, uniţi prin punţi de hidrogen. În $M^{II}O_2$, distanţa O—O din O_2^{2-} este de 1,50 Å.

Stabilitatea peroxizilor variază cu natura electropozitivă a metalelor. Peroxizii de Cu, Ag şi Hg se descompun chiar cu explozie. Metalele grele nu dau peroxizi definiţi.

6.5.3. Superoxizi

Cu excepția litiului, metalele alcaline formează compuși colorați de formulă M^IO_2, conținînd anionul O_2^-. Acești compuși se numesc *superoxizi*. NaO_2 se formează numai la presiune mare de oxigen;

$$Na_2O_2 + O_2 \xrightarrow[300\ atm]{500^\circ} NaO_2;$$

cu celelalte metale alcaline, superoxizii se obțin mult mai ușor. În NaO_2, aranjarea anionilor O_2^- nu este strict ordonată. Superoxidul KO_2 are structură și stabilitate similară cu peroxidul de bariu BaO_2, datorită asemănării razelor lor ionice și a distanțelor dintre atomii de oxigen din anionii respectivi.

Raza ionică		*Distanța O—O*	
K^+	1,33 Å	în O_2^-	1,28 Å
Ba^{2+}	1,35 Å	în O_2^{2-}	1,31 Å

Anionul O_2^- este paramagnetic, caracterizat printr-un electron neîmperechiat.

Superoxizii reacționează cu apa, astfel:

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$$

Superoxidul de potasiu, KO_2, ambalat în cutii de tablă, este folosit ca sursă de oxigen pentru altitudini mari. În prezență de puțină $CuCl_2$ reacționează cu CO_2 expirat și pune în libertate oxigen. Un gram de KO_2 pune în libertate 236 cc oxigen:

$$2KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + 1^1/_2O_2.$$

Metalele potasiu, rubidiu și cesiu formează superoxizi de forma M_2O_3, care pot fi un amestec de peroxid și superoxid: $2M^IO_2 \cdot M_2^IO_2$. Cînd se încălzește K_2O_2 în atmosferă de oxigen la presiune scăzută, rezultă un produs roșu, cu compoziția K_2O_3.

Ozonidele se obțin după reacția:

$$3KOH_{(s)} + 2O_{3(g)} = \underset{\text{cristale roșii}}{2KO_{3(s)}} + KOH \cdot H_2O_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}.$$

S-a obținut și NH_4O_3.

6.5.4. Hidroperoxizi

Cînd se introduce Na_2O_2 în alcool etilic care conține puțin etilat de sodiu ($NaOC_2O_5$), se formează hidroperoxid, NaOOH:

$$Na_2O_2 + HOC_2H_5 = NaOC_2H_5 + NaOOH.$$

În absența etilatului de sodiu, hidroperoxidul reacționează cu alcoolul: $NaOOH + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + H_2O_2$ și mai departe, hidroperoxidul adiționează apa oxigenată, dînd un compus molecular $2NaOOH + H_2O_2 = (NaOOH)_2 \cdot H_2O_2$.

A fost izolat astfel și peroxihidratul de hidroperoxid de potasiu: $(KOOH)_2 \cdot 3H_2O_2$.

6.6. HALOGENURI METALICE

Elementele metalice, în majoritatea lor, reacționează direct cu halogenii și dau halogenuri de forma generală MX_y, în care y depinde de sarcina ionului metalic format și care coincide de obicei cu numărul grupei din care face parte metalul. În realitate, nu totdeauna se atinge această valoare maximă. Dacă valența maximă a elementului, considerată față de diferiții halogeni nu este aceeași, ea scade totdeauna în sensul: F→Cl→Br→J.

În grupele I ... IV ale sistemului periodic, *valența maximă* în combinațiile halogenate corespunde aproape totdeauna cu valența caracteristică (nr. grupei). Excepție fac Cu, Ag și Au:

$$CuCl,\ CuCl_2;\ AgCl,\ (AgF_2);\ AuCl,\ AuCl_3$$

$$Cu^+,\ Cu^{2+},\ (Cu^{3+});\ Ag^+,\ Ag^{2+},\ (Ag^{3+});\ Au^+,\ Au^{3+}$$

În grupele V ... VIII, valența teoretic posibilă nu se atinge uneori nici la fluoruri, în special în grupa a VIII-a, unde se cunoaște doar OsF_8.

Metodele de preparare ale halogenurilor metalice sînt foarte variate. Ele se execută pe cale directă sau indirectă, la temperaturi joase sau la încălzire. Iată cîteva exemple:

Prin încălzirea metalului și introducerea în atmosferă de halogen:

$$Pt + F_2 \xrightarrow{500^\circ} PtF_4 \text{ (și puțin } PtF_2)$$

$$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3 + Q \text{ kcal};$$

sau

$$Sn + 2Cl_2 \text{ (lichid)} = SnCl_4.$$

Prin acțiunea hidracizilor asupra metalelor, oxizilor sau azotaților metalici:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2;\ MO + 2HX = MX_2 + H_2O$$

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

La fel reacționează Cu^+, Au^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Tl^+.

— Acțiunea halogenurilor asupra oxizilor în prezența unui reducător, la încălzire:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$
$$4Lu_2O_3 + 9Cl_2 + 3S_2Cl_2 = 8LuCl_3 + 6SO_2.$$

— Acțiunea acidului fluorhidric asupra altor halogenuri:

$$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl.$$

Caracterul legăturii chimice, M-halogen, este dat mai ales de polaritatea legăturii, care în fluoruri este mult mai mare decît în ioduri, deci polaritatea legăturii scade în sensul F→Cl→Br→J.

Pentru cloruri, polaritatea legăturii M-Cl crește aproximativ de sus în jos în grupele principale I, II, III și IV.

În perioadele mici, polaritatea legăturii M—Cl scade repede de la stînga spre dreapta sistemului periodic. De exemplu:

$$(Na^+ \cdot Cl^-) \rightarrow HCl \text{ gaz (covalent)}.$$

La fel se petrec lucrurile la începutul și sfîrșitul perioadelor mari.

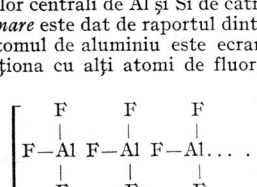
Halcgenurile solide cristalizează în rețea ionică și se caracterizează prin puncte de topire și de fierbere ridicate, iar cele cu structuri moleculare (legături covalente sau van der Waals) se caracterizează prin puncte de topire și fierbere joase. Punctele de topire și de fierbere descresc în același sens ca și la polaritate, de la F→J. Se constată însă și salturi ale fuzibilității și volatilității, care nu pot fi determinate de deosebirea dintre polaritatea legăturilor (tabela 33). De exemplu, în perioada a treia se constată o deo-

Tabela 33

Punctele de topire și de fierbere ale fluorurilor elementelor din perioada a 3-a

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
P.t. °C	995	1250	1040	—77(pres.)	—83	—51(pres.)
P.t. °C	1702	2260	1260	—65 (pres. 2 at.)	—75	—64 (sublimează fără presiune)
Polaritate	91% ionic	86% ionic	79% ionic	70% ionic	59% ionic	43% ionic

sebire mare între Al și Si, deși polaritatea AlF_3 (79% ionică) variază foarte puțin față de cea a SiF_4 (70% ionică). Această comportare se datorește *ecranării* diferite a atomilor centrali de Al și Si de către halogenii ce îi înconjoară (*coeficientul de ecranare* este dat de raportul dintre forțele de respingere și forțele de atracție). Atomul de aluminiu este ecranat de cei 3F incomplet, încît poate interacționa cu alți atomi de fluor, din alte molecule de AlF_3



Atomul de siliciu, care are volum mic, este ecranat complet de cei 4F şi împiedică interacţiunea atomului de siliciu cu alţi atomi de fluor din alte molecule de SiF_4.

Fuzibilitatea şi *volatilitatea* halogenurilor variază diferit după natura halogenului şi natura legăturii M-halogen. În cazul structurilor ionice, aceste constante scad de la fluoruri spre ioduri, deoarece cresc razele ionice de la F→J.

Deformabilitatea halogenilor creşte în acelaşi sens de la F spre J, la fel şi forţele de atracţie între diferite molecule.

În general, uşor deformabili sînt anionii cu volum mare (Br^-, J^-, S^{2-}...) şi cationii cu sarcină mică şi înveliş exterior de 18 electroni sau incomplet (Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} ...), iar cei mai greu deformabili sînt cationii mici cu sarcină mare şi structură electronică de gaz rar (Be^{2+}, Al^{3+} ...).

Fiecare ion are *acţiune polarizantă* faţă de vecinii săi. Datorită *deformabilităţii* şi *polarizării* apar ionii diferit coloraţi.

Stabilitatea termică a halogenurilor scade în ordinea F→Cl→Br→J, cînd la ridicarea temperaturii se formează halogenuri inferioare, dar care nu sînt stabile decît între anumite limite de temperatură, uneori foarte înguste. De exemplu, halogenurile de platină (tabela 34).

Tabela 34

Stabilitatea termică a halogenurilor platinei

	PtX_4	PtX_3	PtX_2	PtX	Pt
Cl^-	370°	370—435°	436—581°	*581—583°*	583°C
Br^-	335°	335—405°	*405—410°*	—	410°C
J^-	263°	*263—272°*	272—355	—	355°C

Halogenurile cu valenţe superioare nu sînt stabile la temperaturi ridicate. Dar, nu totdeauna prin încălzire se pot obţine combinaţii corespunzătoare tuturor treptelor inferioare de valenţă. De exemplu, PtBr şi PtJ nu există, iar PtCl, $PtBr_2$ şi PtJ_3 sînt stabile numai în intervale de temperatură foarte înguste: 2°, 5° sau 9°C.

După comportarea halogenurilor faţă de apă este posibilă o clasificare a lor în patru grupe:

a. Halogenurile metalelor din grupele principale I şi a II-a, La^{3+}, Ag^+, Tl^+, se dizolvă în apă şi se disociază electrolitic, practic fără hidroliză.

b. Halogenurile hidrolizabile. Aproape toate celelalte halogenuri metalice, la dizolvare în apă, hidrolizează mai mult sau mai puţin accentuat. Hidroliza este mai avansată cu cît valenţa elementului metalic este mai mare şi raza ionului mai mică. Hidroliza este mai accentuată la halogenurile de Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Bi, Ti, Zr.

c. Halogenuri nehidrolizabile. CdJ_2, $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ ... nu hidrolizează aproape deloc prin dizolvarea lor în H_2O din cauza disociaţiei lor slabe sau din cauză că formează uşor hidroxoacizi complecşi:

$$PtCl_4 + 2H_2O = \underset{\text{acid dihidroxotetracloroplatinic (IV)}}{H_2[Pt(OH)_2Cl_4]}$$

$$AuCl_3 + H_2O = \underset{\text{acid oxotricloroauric(III)}}{H_2[AuOCl_3]}$$

d. Halogenurile elementelor cu caracter metaloidic accentuat (CCl_4, NCl_3, SF_6, OF_2...) sînt greu solubile în apă și practic nedisociate electrolitic, datorită unei ecranări mari, care împiedecă contactul direct al atomului central cu ioni sau alte particule străine. Gradul de ecranare crește la formarea complecșilor, tendință foarte accentuată la halogenuri, care pot forma complecși (acidocomplecși) de tipuri foarte diferite:

$$M^{I}_{x}M^{n+}\ \text{Halogen}_{y}$$

$$x = 1 \ldots 5;\quad y = 2 \ldots 9;\quad n = 1 \ldots 4.$$

Halogenurile metalelor din grupele I și a II-a principale, nu au tendința de a forma acidocomplecși. Metalele tranziționale au această tendință destul de accentuată, mai ales ca fluoruri complexe.

Capitolul 7

COMBINAȚII COORDINATIVE

7.1. ASPECTE GENERALE

Adesea două săruri care posedă același anion, dar alt cation se pot uni și formează o nouă sare cu proprietăți diferite, rezultînd fie *săruri duble*, fie *săruri complexe*. De exemplu, dacă se amestecă două soluții concentrate, una de sulfat de fier(II) hexagonal, cealaltă de sulfat de amoniu rombic, din soluție cristalizează o nouă substanță : sulfatul dublu de fier și de amoniu, monoclinic $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, numită și *sarea lui Mohr*. Tot așa, din sulfat de aluminiu și sulfat de potasiu, se obține *alaunul de potasiu*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, cristalizat în octaedri, avînd o formă cristalină deosebită de a componenților săi ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, prisme monoclinice și K_2SO_4, prisme rombice).

Acest tip de combinații se numesc *săruri duble*. Solubilitatea sărurilor duble este de obicei mai mică decît a fiecărui component în parte. În stare solidă, sărurile duble sînt substanțe bine definite, unitare, cu formă cristalină determinată și compoziție constantă. Prin dizolvare în apă însă, sarea dublă se descompune și în soluție apar toți ionii sărurilor componente.

Dacă într-o soluție amoniacală de clorură de cobalt (II) și clorură de amoniu se barbotează aer, are loc oxidarea Co(II) la Co(III) și se formează o combinație de compoziție $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, cristale galben-portocalii. Această substanță este foarte stabilă, soluția sa apoasă este neutră și nu se descompune decît la fierbere cu hidroxid alcalin, formînd oxid de cobalt și degajînd amoniac. Acizii tari nu descompun această substanță nici la fierbere. Ionii Cl^- pot fi schimbați cu ioni NO_3^- prin acțiunea azotatului de argint :

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3 + 3AgNO_3 = Co(NO_3)_3 \cdot 6NH_3 + 3AgCl.$$

Un alt exemplu : prin acțiunea cianurii de potasiu într-o soluție în care se găsesc ioni de Fe^{2+}, rezultă o combinație de compoziție $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, care formează cristale mari, galbene. Din soluția apoasă a acestei combinații nu se pot pune în evidență nici ionii de Fe^{2+} și nici cei de CN^-, cu reactivii lor obișnuiți, însă ionul K^+ poate fi înlocuit cu alți ioni metalici, cum ar fi Cu^{2+}, rezultînd o nouă combinație greu solubilă de culoare roșie-brună. Astfel de săruri au fost numite *combinații complexe*.

Alfred Werner (1866—1919), întemeietorul teoriei coordinației, împarte compușii chimici în combinații de ordinul întîi și combinații de ordin superior.

Combinațiile complexe care, în general, cuprind ioni complecși și ioni simpli, sînt combinații de ordin superior, care se deosebesc atît de combinațiile de ordinul întîi, cît și de sărurile duble. De exemplu, atomul de azot trivalent leagă trei atomi de hidrogen pentru a forma NH_3, combinație de sine stătătoare. Tot așa, atomul de oxigen bivalent se unește cu doi atomi de hidrogen pentru a forma H_2O, iar atomul de sulf se unește cu trei atomi de oxigen pentru a forma SO_3. Acest tip de combinații (NH_3, H_2O, SO_3, CO, HCl ···) se numesc combinații de ordinul întîi. Dar mult mai mare este numărul acelor combinații care rezultă prin unirea a două sau mai multe molecule de combinații de ordinul întîi.

Simplitatea și stabilitatea combinațiilor de ordinul întîi este aparentă, deoarece multe combinații binare, care se încadrează în teoria valenței, în anumite condițiuni manifestă un caracter nesaturat și formează combinații de ordin superior.

De exemplu, azotul din NH_3 continuă să exercite acțiunea lui electrostatică și asupra ionilor sau atomilor din alte combinații cum ar fi asupra ionilor de H^+ din HCl. ceea ce se poate reprezenta astfel:

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!\rangle N \ldots H^+Cl^- \rightarrow [NH_4^+Cl^-]$$

Se vede astfel că se stabilește o nouă legătură între ionul de H^+ din HCl și atomul de N din NH_3, formîndu-se astfel o combinație de ordin superior sau un *complex*, care este ionul de amoniu NH_4^+. În combinația $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, cele 6 molecule de NH_3 acționează asupra ionului de Co^{3+} sau invers.

Acest fel de compuși au fost numiți inițial *combinații moleculare* sau *de adiție*, din cauză că sînt formați din unirea a două sau mai multe molecule, relativ stabile și aparent saturate.

Formarea complecșilor este un fenomen natural foarte răspîndit.

Teoria formării combinațiilor complexe sau *teoria coordinației*, enunțată de A. Werner în anul 1893, a fost fundamental foarte simplă. Werner a postulat teoria sa astfel:

„Chiar și atunci cînd, judecînd după numărul de valență, puterea de combinare a unor atomi este completată, ei mai posedă încă — în cele mai multe cazuri — puterea de a participa pe mai departe la construcția de molecule complexe cu formare de legături atomice bine definite. Posibilitatea acestei acțiuni trebuie să reiasă din faptul că pe lîngă legăturile de afinitate desenate ca *valențe principale*, există și alte legături, numite *valențe secundare*, care sînt puse în acțiune".

Acesta este postulatul de bază. Restul teoriei urmărește o explicare *a numărului, a naturii* și *al aranjamentului spațial* al acestor valențe secundare sau neionizabile. Desigur, teoria coordinației a lui Werner s-a dezvoltat și s-a îmbogățit mult pînă în prezent, ceea ce vom vedea mai departe.

Astăzi, printr-un *ion complex* (moleculă complexă) se înțelege un agregat, mai mult sau mai puțin stabil, care se formează cînd la un atom sau la un ion metalic se atașază direct un grup de molecule neutre sau de alți ioni.

Moleculele sau ionii atașați direct în jurul unui *atom central* se numesc *liganzi, adenzi, coordinați* sau *grupe donoare*. Liganzii sînt coordinați (complexați) la *ionul central* sau *acceptor*, formînd *prima sferă de coordinație*. În sfera exterioară se alătură ionii de sarcină contrară sarcinii ionului central.

Prima sferă de coordinare a ionului complex se delimitează prin paranteze drepte:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Clorură de hexamminocobalt (III) — $K_4[Fe(CN)_6]$, Hexacianoferat (II) de tetrapotasiu

Sărurile complexe există nu numai în stare solidă, ci și în soluții apoase. O soluție apoasă de sare complexă, spre deosebire de soluția unei sări duble, nu se comportă chimic ca un amestec al celor două substanțe componente și în general nu prezintă reacțiile ionului în jurul căruia se formează complexul. De exemplu,

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + 2Cu^{2+} = Cu_2[Fe^{II}(CN)_6] \text{ precipitat roșu-brun,}$$

$$3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} = Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \text{ precipitat albastru,}$$

în timp ce Fe^{2+}, care formează atomul central în ionul complex, nu dă aceste reacții nici cu Cu^{2+} și nici cu Fe^{3+}.

Sarcina electrică a ionului complex este egală cu suma algebrică a sarcinilor electrice ale tuturor componenților (molecule neutre sau ioni) din care este format ionul complex. De exemplu:

$$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-} = Pt^{4+} + 6Cl^- = 4\oplus + 6\ominus = 2\ominus$$

$$[Cu^{II}(H_2O)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4H_2O = 2\oplus + 4O = 2\oplus$$

$$[Co^{III}(NO_2)_2(NH_3)_4]^+ = Co^{3+} + 4NH_3 + 2NO_2^- = 3\oplus + 4O + 2\ominus = 1\oplus$$

Prin urmare, dacă în locul unei molecule neutre (H_2O, NH_3 sau bază organică ...), din prima sferă de coordinare, legată prin valență secundară, se leagă de atomul central un radical acid (printr-o legătură principală), valența ionului complex scade cu o unitate. De exemplu:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — Clorură de hexamminocrom (III). (ion complex trivalent)

$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$ — Clorură de cloropentamminocrom (III). (ion complex bivalent)

$[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$ — Clorură de diclorotetramminocrom (III) (ion complex monovalent)

$[CrCl_3(NH_3)_3]$ — Triclorotriamminocrom (III) (complex neionizabil)

Număr de coordinație. Suma valențelor principale și a celor secundare, care se găsesc în sfera interioară de coordinare, în jurul atomului central, se numește *numărul de coordinație*. Cu alte cuvinte, numărul de coordinație reprezintă numărul de liganzi legați direct de ionul central.

Fiecare ion metalic posedă un număr fix de valențe secundare care trebuie să fie satisfăcute la formarea compușilor complecși, independent de valența (principală) atomului central. Numerele de coordinație cel mai des întîlnite sînt 4 și 6. Există combinații complexe și cu alte numere de coordinații (2, 3, 5, 7 și 8), dar mult mai puține.

De remarcat este că, în timp ce valențele principale ale ionului metalic central trebuie să fie satisfăcute cu ioni negativi, valențele secundare pot fi satisfăcute atît de ioni negativi cît și de molecule neutre. De exemplu, în complexul $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$, un atom de Cl este diferit legat decît ceilalți doi, prin aceea că și-a pierdut caracterul său ionic, și spațial este mai apropiat de Cr decît ceilalți doi.

Tipurile de combinații complexe. Cel mai comun tip de combinații complexe este cel ionic. La acest tip de combinații cel puțin unul din ionii combinației trebuie să fie complex. Distingem *ioni complecși cationici:*

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ etc. și *ioni complecși anionici* (acido-complecși): $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgJ_4]^{2-}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ etc.

Combinații complexe neutre. La acestea se disting două tipuri:

a. Complecși neutri în care ionul metalic central este înconjurat și de liganzi de sarcină opusă, în număr suficient ca să producă un agregat neutru. De exemplu, $[CrCl_3(NH_3)_3]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $[Fe(acac)_3]$, $[CuGly_2]$ etc. Aici, acac = acetil-acetonă și Gly = glicocol. Ultimii doi se numesc și *complecși interni*, despre care vom vorbi în altă parte.

b. Complecși neutri în care atomul central *zerovalent* este înconjurat de liganzi neutri, cum ar fi: $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Pt(RNC)_4]$ etc.

Una dintre caracteristicile combinațiilor complexe este aceea că, ionul complex sau complexul neutru își păstrează individualitatea în soluție, cu toate că poate să aibă loc o disociație parțială. De fapt, gradul de disociație poate să varieze în limite largi. Stabilitatea complecșilor are importanță deosebită și va fi tratată aparte.

7.2. CÎTEVA MIJLOACE DE INVESTIGARE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Pentru atribuirea grupelor fixate în prima sferă de coordinație, Werner s-a bazat pe o serie de date experimentale obținute prin diferite metode chimice și fizico-chimice. De exemplu, măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor electroliților izolați și a amestecului lor. În general, prin formarea unui complex, numărul ionilor se micșorează și de aceea scade și conducti-

bilitatea soluției amestecului față de conductibilitatea soluțiilor componenților măsurată separat. Pe de altă parte, conducctibilitatea electrică moleculară ne procură indicații asupra tipului de disociație ionică, asupra numărului de ioni.

W e r n e r și M i o l a t i au publicat pentru prima oară o serie de diagrame speciale în care, pe ordonată este reprezentată valoarea conductibilității electrice moleculare, iar pe abscisă numărul ionilor în care se disociază molecula combinației complexe. De exemplu, seria combinațiilor complexe de Pt(II) (fig. 41).

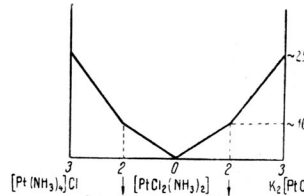


Fig. 41. Conductibilitatea moleculară a combinațiilor complexe de Pt(II).

Un alt exemplu este și seria combinațiilor complexe ale Co(III) (tabela 35).

Tabela 35

Conductibilitatea moleculară a citorva complecși

Formula dată de Werner	Conductibilitatea molară în soluție 0,01 N la 25°	Numărul ionilor indicați
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	432	4
$[CoNO_2(NH_3)_5]Cl_2$	246	3
$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$	98	2
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	0	0
$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	99	2

Deci, cînd valoarea conductibilității moleculare este zero sau aproape de zero, complexul cercetat este nedisociat sau foarte puțin disociat; pentru valoarea conductibilității moleculare în jur de 100, complexul este disociat în 2 ioni; pentru valoarea în jur de 250, trei ioni; pentru valoarea în jur de 400, patru ioni; pentru valoarea în jur de 500, cinci ioni. Numărul de ioni produși în soluție, indicați de măsurătorile de conductibilitate moleculară, verifică formulările date de W e r n e r.

Un alt sprijin adus acestor formulări este dat de reacțiile chimice de precipitare cu $AgNO_3$, care arată cîți atomi de clor sînt legați strîns de Pt(II) sau de Co(III) și cîți sînt ionizabili. Astfel ultimii doi complecși de Co(III) înscriși în tabela 35 nu dau reacție pentru ionul NO_2^-, în timp ce primii trei precipită 3, 2 sau 1 din ionii de clor pe care îi conțin, cînd clorul se află în sfera a doua (ionizabil).

Tot pe cale chimică se poate demonstra că amoniacul este foarte strîns legat, atît de Pt(II) cît și de Co(III), deoarece acești complecși amoniacali nu pot neutraliza acizii tari, iar hidroxizii alcalini nu pun în libertate NH_3, decît foarte greu, chiar la fierbere.

Valența principală de 2 pentru Pt(II) și 3 pentru Co(III), precum și valențele secundare de 4, respectiv de 6, pentru aceste metale, se mențin în întreaga serie.

Werner și colaboratorii săi au studiat în mod asemănător foarte mulți ioni complecși și au acumulat un mare număr de date experimentale, care au susținut practic postularea celor două tipuri de valență (principală și secundară). Werner, însă nu a putut să justifice teoretic cele două tipuri de valență. De aceea, numai după ce teoria electronică a valenței a fost capabilă să dea o explicare mai consistentă a tipurilor de valență, atunci teoria lui Werner a fost acceptată de toți chimiștii și a căpătat o însemnătate deosebită. Astăzi, ca metode de investigație ale combinațiilor complexe, în afară de cele menționate, sînt utilizate o serie de metode fizice și fizico-chimice, electrice, optice (spectre UV, V, IR, de raze X, RES, RMN etc.), determinări de greutăți moleculare, studii cristalochimice, magnetice etc.

7.3. NATURA ȘI CAPACITATEA DE COORDINARE A LIGANZILOR

Azi se cunoaște că, în general, atomii sau ionii care au perechi de electroni neparticipanți pot forma legături coordinative, *legături donor-acceptor*. De exemplu, formarea ionului amoniu:

Odată formată, legătura coordinativă nu se deosebește de legătura covalentă. În cazul dat, sarcina pozitivă a protonului se manifestă pentru întreaga grupare, ionul NH_4^+.

Elementele ale căror atomi, aflați într-o moleculă sau ca ioni pot să se lege direct la ioni metalici pentru a forma complecși, fac parte din grupele principale din partea dreaptă a sistemului periodic și (tabela 36) sînt în general nemetale. Halogenii sînt simpli donori și coordinează ca ioni negativi. Ceilalți coordinează în mod obișnuit, numai atunci cînd fac parte dintr-o moleculă sau un ion poliatomic (NH_3, PH_3, OH_2, OH^-, NO_2^-).

Tabela 36

Elemente care se pot lega direct la ionii metalici

			H
C	N	O	F
—	P	S	Cl
—	As	Se	Br
—	Sb	Te	J

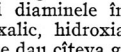
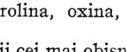
Moleculele sau ionii poliatomici care pot să formeze combinaţii complexe şi se pot coordina la acelaşi ion metalic printr-un singur atom donor, se numesc *liganzi monodentaţi*. Exemple: NH_3, H_2O, C_5H_5N, monoamine, ionii halogenici etc.

Un grup de atomi (moleculă sau ion) care se poate lega la acelaşi ion metalic prin doi sau mai mulţi dintre atomii săi donori, se numeşte *ligand polidentat* (bidentat, terdentat, tetra-, penta-, hexadentat). Cel mai comun tip din aceştia este ligandul cu doi atomi donori, bidentat. Exemple: etilendiamina (en) şi diaminele în general, fenantrolina, oxina, monoaminoacizii, acidul oxalic, hidroxiacizii ş.a.

În tabela 37 se dau cîteva grupe dintre liganzii cei mai obişnuiţi, aranjaţi după atomul donor.

Tabela 37

Diferiţi liganzi după atomul donor

Atom donor	Liganzi
N	NH_3, C_5H_5N, RNH_2, NO_2^-, N_3^-, $RC \equiv N$, NCS^- (izotiocianat)  (1,10—fenantrolin),  α,α′—dipiridil $NH_2—R—NH_2$ (diamine)
P(As)	R_3P, PX_3(X = F, Cl, Br) R_3As(R = radical alifatic sau aromatic)
O	H_2O, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $R—COO^-$ ONO^-, $C_2O_4^{2-}$, $CH_3—CH(OH)—COO^-$, $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH=\overset{\overset{OH}{|}}{C}—CH_3$ (hidroxiacid) („acac")(„enol") $R—OH$, $R—O—R'$, $R—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{H}{C}}$, $R—CO—R'$, $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$ (β-dicetone)
S	SCN^-, („tiocianat"), R_2S, $R—SH$, $C{=}S(NH_2)_2$ (tiouree)
O şi N	$H_2N \cdot CH_2—COO^-$ „aminoacizi", $C{=}O(NH_2)_2$ (ureea), oxine
Halogeni ionici	F^-, Cl^-, Br^-, J^-
C	CO, CN^-, $R—N = C$ (izonitrili)

Lista liganzilor dată e departe de a fi completă. De exemplu, se mai pot cita ca liganzi: alchene, alchine, benzenul, ciclopentadiena etc., adică hidrocarburi nesaturate sau arilice.

Dacă se ia în considerare structura electronică a diferiților liganzi, se deosebesc:

a. liganzi care nu au orbitali vacanți pentru a putea primi electroni de la metal, cum sînt H_2O, NH_3, F^-, OH^-, RNH_2, adică ionii negativi și moleculele cu caracter de baze Lewis, care au ca atomi donori elemente din prima perioadă scurtă (N, O, F);

b. liganzi care conțin orbitali vacanți sau unii ioni negativi. Exemple: CO, R_3P, R_3As, R_2S, CN^-, NO_2^-;

c. liganzi care pot să formeze punți de legătură între atomii metalici, cum sînt OH^-, Cl^-, NH_2^-, O_2^{2-}, CO_3^{2-}, SCN^-, $SeCN^-$.

d. liganzi care pot forma legături cu electronii cuprinși în legătura π, de exemplu: alchene, alchine, benzen etc.

Toate aceste tipuri de liganzi sînt monodentați. Liganzii coordinativ polidentați pot să aibă toți atomii donori de același fel (cum sînt diaminele sau poliaminele) sau atomi donori de diferite tipuri (N și S; N și O; S și O).

Atomi acceptori. Cel mai important factor privind acceptorii este configurația electronică a atomului elementului metalic.

Sînt posibile două clase de acceptori:

a. Acceptori care formează cei mai stabili complecși cu primul atom ligand din fiecare grupă N, O, F.

b. Acceptori care formează complecșii cei mai stabili cu al doilea sau următorii atomi liganzi din fiecare grupă. Astfel sînt: Ag, Hg, Pd, Pt.

Din prima clasă fac parte în special metalele cu orbitalii $(n-1)$ necompleți, cum sînt elementele tranziționale cu 1, 2 sau 3 electroni *d*, apoi elementele din grupele II *A*, III *A*, IV *A*, V *A* și Al, Ga, In, Ge, Sn, Cr, U. Cu toate acestea, cele mai multe dintre metalele de tranziție se află într-o zonă intermediară între *a*) și *b*) (tabela 38).

Tabela 38

Atomi acceptori

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Mo	Tc	Ru	Rh			Cd
W	Re	Os	Ir			
iar din grupele principale:						
Tl	Pb	Bi	Te	Po		

De menționat este faptul că, fiecare stare de oxidare trebuie să fie considerată ca un acceptor diferit: Co(II), Co(III), Pt(II), Pt(IV).

7.4. CLASIFICAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Numărul și varietatea compușilor care pot fi considerați coordinativi este foarte mare și o clasificare a lor este destul de dificilă. S-au propus diferite criterii de clasificare, dar nici unul nu este pe deplin satisfăcător. Menționăm următoarele criterii de clasificare: după numărul de coordinație, după tipul atomului central, după tipul atomilor liganzi, după natura legăturii de coordinare formată, după structura electronică a atomului sau ionului metalic.

Aproximativ 85 elemente pot forma ioni centrali, de diferite stări de oxidare, deci pot fi considerați ca acceptori diferiți. De aici rezultă că o clasificare după tipul atomului central este destul de greoaie.

După structura electronică a atomului sau ionului metalic central se pot distinge 4 categorii de acceptori astfel:

a. Ionii metalici care în complecși au configurație de gaz rar, de exemplu ns^2np^6 ($n = 2, 3, 4, 5$ sau 6) și care au o simetrie sferică. Astfel sînt ionii elementelor din grupele I și II principale, III, IV, V, VI și VII secundare, B, Al, Si, Ru și Os. Pot fi incluse în această categorie lantanidele și actinidele în stare de oxidare trivalentă, pentru că, în general, stratul electronic incomplet $4f$ sau $5f$ exercită un efect relativ foarte slab asupra legăturii.

b. Ionii metalici sau atomii care în complecși au o configurație de gaz pseudo-inert, adică $(n-1)d^{10}$ în care $n = 4, 5$ sau 6. Aceștia, de asemenea, au o simetrie sferică (tabela 39). Aici se includ atomii centrali cu sarcină zero, urmați de ionii cu sarcini de la 1^+ la 5^+.

Tabela 39

Atomii care în complecși au configurație $(n-1)d^{10}$

(0)	I	II	III	IV	V	(= valența)
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	—	
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	

c. Ionii care în complecși au o configurație $(n-1)d^{10}ns^2$, în care $n = 4, 5$ sau 6. Astfel sînt: Ga^+, In^+, Tl^+, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Te^{4+} și Po^{4+}.

d. Ionii sau atomii metalici, care în complecși au orbitalii *d* necompletați, adică $(n-1)d^{1\cdots9}$. Aceștia constituie grupa cea mai mare și cea mai diversă, incluzînd toate metalele tranziționale în diferitele stări de oxidare, care nu fac parte din grupele precedente (tabela 40).

Tabela 40

Atomii sau ionii care în complecși au orbitalii *d* necompletați

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Th	Pa	U					

Cel mai des utilizată este clasificarea după numărul de coordinație, dar aici trebuie să remarcăm faptul că, peste 90% din numărul de complecși cunoscuți prezintă numărul de coordinație 6 sau 4 sau chiar ambele numere de coordinație pentru același atom central.

Ionii caracterizați prin număr de coordinație 6, practic constant, sînt prin excelență Cr^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}. Numărul de coordinație 6, în general, nu depinde nici de natura liganzilor și nici de factorii fizici.

Ionii caracterizați prin număr de coordinație 4, practic constant, sînt: Be^{2+}, B^{3+}, C^{4+}, N^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}.

La majoritatea celorlalți ioni, numărul de coordinație este variabil, în general, în funcție de natura liganzilor și de natura ionilor din sfera a doua de coordinație. Uneori, numărul de coordinație depinde de condițiile de sinteză, de temperatură, de natura dizolvantului, de pH, de concentrație etc.

Tabela 41

Complecși cu număr de coordinație de la 2—10

Nr. coord.	Exemple
2	$[M[(CN)_2]^-$ (M=Cu$^+$, Ag$^+$, Au$^+$) $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$; $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[AuCl_2]^-$
3	$[M(R_3P)_3]^+$, $[M(R_3As)_3]^+$, $[Ag(R_2S)_3]^+$ (M=Cu$^+$, Ag$^+$, Au$^+$)
5	$Fe(CO)_5$, $NiBr(DMG)_2$, $NiBr_3(R_3P)_2$, $[Zn(acac)_2H_2O]$, $[Co(CN)_5]^{3-}$
7	$[MF_7]^{3-}$ (M=Zr, U); $[MF_7)^{2-}$ (M=Nb, Ta)
8	$[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[TaF_8]^{3-}$ $[M(acac)_4]$ (M^{4+}=Ce, Zr, Hf, Th, U, Pu) $[M(ox)_4]^{4-}$ (M^{4+}=Zr, Hf, Th, U, Sn)
9	$[Nd(H_2O)_9]^{3+}$
10	$M^{II}[M(CN)_6X_2]\cdot 4H_2O$ (M^{II}=Cd, Mn; M=Mo, W) (X=H_2O, NH_3, N_2H_4)

Ca frecvenţă, după numerele de coordinaţie 4 şi 6 urmează numerele de coordinaţie 2 şi 8. Nunărul complecşilor metalici cu număr de coordinaţie fără soţ este relativ foarte mic.

Citǎm cîţiva ioni cu număr de coordinaţie variabil: Cu^{2+}, (nr. c. = 3, 4, 6); Zn^{2+}, Ni^{2+} (6, 4, 3); Ag^{+}(2, 3). Se cunosc şi serii de complecşi cu număr de coordinaţie înşirîndu-se de la 2...10, în afară de cei cu număr de coordinaţie 4 şi 6 (tabela 41).

7.5. FORMULAREA ŞI NOMENCLATURA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Înainte de a schiţa clasele de complecşi hexacoordinaţi şi tetracoordinaţi, vom arăta cum se formulează un complex şi cum se formează nomenclatura combinaţiilor complexe, conform normelor internaţionale ale Comisiei IUPAC (1959).

În formulele complecşilor care se aşază în paranteze drepte, se va scrie mai întîi simbolul atomului central, dar în *numirea respectivă*, scrisă sau vorbită, atomul central se aşază după liganzi. Treapta de oxidare a unui element se indică prin cifră romană, pusă între paranteze în urma numirii elementului.

Cationii complecşi şi *complecşii neutri*, în numirea lor, nu primesc terminaţii distincte. *Anionii complecşi* vor primi totdeauna terminaţia *-at*.

După atomul central, într-un complex se scriu mai întîi liganzii anionici, urmaţi de liganzii neutri şi cationici.

Liganzii anionici se vor scrie în ordinea următoare: H^-, O^{2-}, OH^-, alţi anioni simpli, anioni compuşi, anioni organici.

Liganzii neutri şi cationici se vor scrie în ordinea: H_2O, NH_3, alţi liganzi anorganici în ordinea atomilor legaţi coordinativ (B, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, J, Br, Cl, O, F) şi la urmă liganzi organici (în ordine alfabetică).

Numirile liganzilor anorganici sau organici se termină cu sufixul *-o*. Dacă numele anionului se termină în *-ură*, *-it* sau *-at*, se va adăuga un *-o* (*-uro -ito*, *-ato*), cu unele excepţii privind anionii halogenici. De exemplu, fluoro-, cloro- în loc de fluoruro- sau cloruro- etc.; oxo- pentru O^{2-} (oxid), hidroxo- pentru OH^- (hidroxid)... Anionii organici intraţi în complex vor primi terminaţia *-ato* (acetato, oxalato...).

Numele unei molecule neutre sau al unui cation care se leagă coordinat rămîne neschimbat, totuşi *apa*, ca ligand neutru în complecşi se va numi *„acvo"*, iar NH_3 *„ammino"* (în scris, cu doi m).

Aceste reguli generale de scriere şi numire a combinaţiilor complexe, le vom aplica în toate exemplele ce urmează.

7.6. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE 6

7.6.1. **Hexammine:** $[M^{n+}A_6]X_n$

(M = metalele tranziționale și cele din grupele II, III, IV, V principale); A = liganzi cu N și O, ca atomi donori; X = un radical acid monovalent (sau poate fi bi-, trivalent); n = sarcina ionului central.

Exemple: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, clorură de hexamminocobalt(III);
$[Co\ en_3](NO_3)_3$, nitrat de trisetilendiamminocobalt(III);
$[Co(NH_3)en_2Py]Cl_3$, clorură de (mono) ammino-dietilendiaminopiridinocobalt (III).

În general, hexamminele de Cr(III), Co(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV) sînt colorate în galben (*luteo-săruri*), dacă anionul este incolor. Reacțiile de dublu schimb nu modifică ionul complex, ceea ce rezultă și din conductibilitatea electrică moleculară.

Hexamminele cationilor metalici bivalenți se pot obține relativ ușor prin adăugarea unui exces de ligand la soluția sărurilor metalice respective. Prepararea hexamminelor metalelor tri- și tetravalente este mai dificilă.

7.6.2. **Monoacidopentammine:** $[M^{n+}XA_5]Y_{n-1}$

A = liganzi neutri; X și Y radicali acizi monovalenți;
n = valența ionului metalic (III, IV ...).

Metalele bivalente nu dau monoacidopentammine. Unele metale tri- și tetravalente formează monoacidopentammine Cr(III), Co(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV). Liganzii bidentați nu pot forma monoacidopentammine, dar pot participa la formarea monoacidopentamminelor mixte. Între M și X se formează legătură neionogenă (covalentă) în interiorul ionului complex.

Monoacidopentamminele se obțin în aceleași reacții odată cu hexamminele.

$CoCl_2 + NH_4Cl + NH_3 + O_2 \rightarrow [CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ produs principal, puțin solubil (roșu-carmin).

$+ NH_3$ sub presiune $\rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3$ produs secundar ușor solubil (galben)

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \xrightarrow[\text{la } 226°C]{\text{în curent de } NH_3} \underset{\substack{\text{clorură de cloropentamminocobalt (III)}\\ \text{roșu-carmin } (\textit{purpureosare})}}{[CoCl(NH_3)_5]Cl_2} + NH_3$$

$$\underset{\substack{\text{Clorură de diclorodietilendiammi-}\\ \text{nocobalt (III)}\\ \text{(diacidotetrammină)}}}{[CoCl_2en_2]Cl} + NH_3 \longrightarrow \underset{\substack{\text{Clorură de cloroamminodieti-}\\ \text{lendiamminocobalt (III).}\\ \text{(acidopentammină mixtă)}}}{[CoCl(NH_3)en_2]Cl_2}$$

Radicalii acizi din exterior se pot înlocui prin dublu schimb. În anumite condițiuni se pot înlocui și radicalii acizi din ionul complex cu alți radicali acizi. De exemplu:

$$[CoCl(NH_3)_5]X_2 + HNO_2 \rightarrow \underset{\text{Nitropentamminocobalt (III)}}{[Co(NO_2)(NH_3)_5]X_2} + HCl$$

$$(1)\ \underset{\substack{\text{clorură de acvopentammino-}\\\text{cobalt (III), roșie-cărămizie}\\\textit{(rozeo-sare)}.}}{[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3} \xrightarrow{100^\circ C} \underset{\substack{\text{roșie-carmin (}\textit{Purpureo-sare}\text{).}}}{[CoCl(NH_3)_5]Cl_2} + H_2O \quad (2)$$

Prin determinarea conductibilității electrice moleculare, pentru prima sare 1 rezultă 4 ioni, pentru cea de a doua 2 numai 3 ioni.

7.6.3. **Diacidotetrammine:** $[M^{n+}X_2^-A_4]Y_{n-2}$

Notațiile au aceleași semnificații. Dăm un exemplu de preparare:

$$CoCl_2 + NH_3 + \underset{\text{(în mare exces)}}{(NH_4)_2CO_3} + O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{roșie-carmin, clorură de}\\\text{carbonatotetramminocobalt (III).}}}{[Co(CO_3)(NH_3)_4]Cl}$$

În loc de $2X^-$ (radicali acizi monovalenți) în ionul complex pot fi introduși radicali bivalenți (CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ ...) sau polivalenți (PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$). Sarcina ionului complex depinde de sarcina ionului central M^{n+} și a anionului legat neionogen. La diacidotetrammine întîlnim *izomerie geometrică, cis-trans*.

7.6.4. **Triacidotriammine:** $[M^{n+}X_3^-A_3]X_{n-3}$

Dacă $n > 3$ se formează cation complex, $n = 3$ se formează complex neelectrolit sau $n < 3$ anion complex.

M^{n+} poate fi: Cr^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}...

Complecșii neelectroliți de acest tip au avut un rol foarte important la fundamentarea teoriei coordinației. Exemple:

$$\underset{\substack{\text{trinitrotriamminocobalt (III)}}}{[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]}, \quad \underset{\substack{\text{clorodinitrotriamminocobalt (III)}}}{[CoCl(NO_2)_2(NH_3)_3]}, \quad \underset{\substack{\text{hidroxooxalatotriamminocobalt (III).}}}{[Co(OH)(C_2O_4)(NH_3)_3]}$$

Ionul de Cl^- sau NO_3^- din sfera interioară de coordinație, care sînt legați mai slab, pot fi înlocuiți ușor cu NO_2^- sau chiar cu H_2O. De exemplu:

$$\underset{\substack{\text{trinitratotriamminocobalt (III)}}}{[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]} \xrightarrow{3H_2O} \underset{\substack{\text{nitrat de triacvotriamminocobalt (III)}\\\text{(tip hexamminã)}}}{[Co(H_2O)_3(NH_3)_3](NO_3)_3}$$

$$\underset{\substack{\text{clorură de triclorotriam-}\\\text{minoplatin (IV)}}}{[PtCl_3(NH_3)_3]Cl} \qquad \underset{\substack{\text{tritiocianatotriacvocrom (III)}}}{[Cr(SCN)_3(H_2O)_3]} \qquad \underset{\substack{\text{triclorotripiridinocrom (III).}}}{[CrCl_3Py_3]}$$

Și în această clasă se obțin izomeri geometrici și optic activi.

7.6.5. Tetracidodiammine: $[M^{n+}X_4^-A_2]Y_{n-4}$

Dacă $n > 4$ se formează cation complex foarte rar, $n = 4$ complex neelectrolit sau $n < 4$ anion complex. Exemple:

$M^I[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ — tetratiocianatodiammino-cromat (III) de M^I

$M^I[Cr(C_2O_4)_2(NH_3)_2]$ — dioxalatodiamminocromat (III) de M^I

Tetraacidodiamminele prezintă de asemenea izomerie geometrică.

7.6.6. Pentaacidomonoammine: $[M^{n+}X_5^-A]^{n-5}$

$$n = 1^+ \ldots 5^+ ; \; n - 5 = 0 \ldots 4 -$$

Câteva exemple: numai în cazul Sb^{5+} se pot obține complecși neelectroliți de forma $[Sb^{5+}X_5^-A]^0$.
$M^I[PtCl_5(NH_3)]$ numite sărurile lui Cossa, pentacloroamminoplatinat (IV) de M^I

$M_2^I[Fe^{III}(CN)_5(NH_3)]$ — pentacioanoamminoferat (III) de M^I

$Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ — pentacianonitrosiloferat (III) de sodiu (nitrosoprusiat)

7.6.7. Hexaacidocompleceși; $[M^{n+}X_6^-]^{n-6}$

M = element metalic sau nemetal cu sarcină de la $1+ \ldots 6+$; X = rest acid monovalent sau substituit echivalent cu radicali acizi polivalenți sau cu diferiți radicali acizi de diferite valențe. Se pot obține ca acizi liberi sau sub formă de săruri: $M_2^I[SiF_6]$; $M_2^I[PtX_6]$; $M_3^I[CrX_6]$; $M_3^I[IrX_6]$, în care X = halogeni, CN^-, NO_2^-, $1/2C_2O_4^{2-} \ldots$ M^I = metale alcaline, NH_4^+, Ag^+, Tl^+, H^+.
Foarte des folosiți în chimia analitică sînt:

$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ — hexacianoferat (II) de potasiu

și

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ — hexacianoferat (III) de potasiu.

7.7. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE 4

7.7.1. Tetrammine: $[MA_4]X_2$

M = Pt(II), Pd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), X = rest acid monovalent și A = liganzi monodentați sau A_2 = ligand bidentat. Exemple:

$$[Pten_2]X_2 ; \; [Cu(NH_3)_4]X_2 ; \; [CoPy_4]X_2 ; \; [Zn(H_2O)_2Py_2]X_2.$$

Se pot coordina monodentat și aminoacizii, care conțin H ionizabil. Acest fel de complecși în soluție pot disocia treptat, stabilindu-se diferite stări de echilibru între diferite tipuri de ioni complecși. Variind pH-ul soluției, echilibrele pot fi deplasate într-un sens sau în altul.

7.7.2. Acidotriammine: $[M^{n+}X^{-}A_3]^{n-1}$

M = Pt(II) și Pd(II), alți ioni metalici sînt nesiguri. Există complecși acidotriamminici și în formă de neelectroliți. De exemplu:

$[Pt(SO_4)(H_2O)(NH_3)_2]$ sau $[Pt(SO_3)(NH_3)_3]$ în care grupările SO_4^{2-} și SO_3^{2-} ocupă un singur punct coordinativ, prin urmare complecșii citați rămîn tetracoordinați.

7.7.3. Diacidodiammine: $[M^{n+}X_2^{-}A_2]^{n-2}$

M poate fi Pt(II), Pd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II). De obicei acești complecși sînt neelectroliți, totuși în soluții apoase se *solvatează* și trec în forma tetraamminelor:

$$[Co^{II}Cl_2Py_2] + 2H_2O \rightleftarrows [Co^{II}(H_2O)_2Py_2]Cl_2$$

$$[PdCl_2(NH_3)_2] + H_2O \rightleftarrows [PdCl(H_2O)(NH_3)_2]Cl$$

Solvatarea în dizolvanți neapoși, mai puțin polari, este mult redusă, dar $[HgCl_2$ (tiouree)$_2]$ este un neelectrolit adevărat. Acești complecși sînt foarte numeroși și prezintă *cis-trans* izomerie.

7.7.4. Triacidomonoammine: $[M^{n+}X_3^{-}A]^{n-3}$

M = Pt(II), Pd(II), Hg(II), Au(III), Bi(III), Sb(III), B(III).

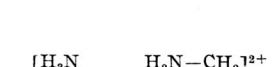
Cationi complecși de acest tip, adică $n > 3$, nu se cunosc. Ca neelectroliți ($n = 3$) și anioni complecși ($n < 3$), se cunosc mulți reprezentanți. Exemple: $[AuCl_3Py]$; $[BiCl_3NO]$; $[AuCl_3(PCl_5)]$; $[BF_3(NH_3)]$; $[SbCl_3(C_9H_7N)]$ (C_9H_7N = chinolină și izochinolină) $M^I[PdCl_3(NH_3)]$, $M^I[Pt(Gl^-)_3GlH]$ complecși anionici.

7.7.5. Tetracido-complecși: $[M^{n+}X_4^{-}]^{n-4}\ldots M_2^I[M^{2+}X_4^{-}]$,

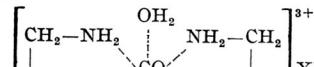
M = metale bivalente, X = liganzi monodentați (halogeni, CN^-, NO_2^-), sau bidentați ($C_2O_4^{2-}$), SO_3^{2-}, CO_3^{2-} ...).
Exemple: $K_2[PtCl_4]$, $K_2[HgJ_4]$, $M^I[Au(CN)_2Br_2]$, $M_2^I[Hg(SO_3)_2]$.
Foarte puțini din aceștia prezintă izomerie *cis-trans*.

7. 8. COMBINAȚII CHELATE, COMPLECȘI INTERNI

Denumirea de compus chelatic sau *chelat* (cleşte de rac) a fost introdusă de G. T. Morgan, în anul 1920, pentru a indica complecşii la care un ligand se leagă de atomul central prin două puncte coordinative. Deci liganzii bidentaţi sau polidentaţi formează *complecşi chelatici*. De exemplu, etilendiammina în complecşii $[Pt(NH_3)_2en]X_2$ sau $[Co(H_2O)_2en_2]X_3$ se leagă prin două legături coordinative:

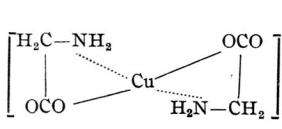


cation complex, ionul diamminoetilen—diaminoplatin (II)

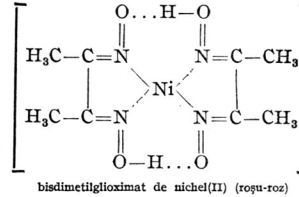


cation complex, ionul diacvodietilen—diaminocobalt (III).

Combinaţiile chelatice la care ionul metalic este legat de acelaşi ligand atît prin valenţă principală cît şi prin valenţă secundară, se numesc *complecşi interni*, denumire dată de H. Ley şi Bruni. Astfel sînt:



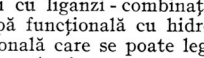
glicocolat de cupru (II) (albastru violet intens)



bisdimetilglioximat de nichel(II) (roşu-roz)

Complecşii interni neelectroliţi sînt de obicei coloraţi intens şi diferit de culoarea componenţilor, sînt greu solubili în apă şi se dizolvă relativ uşor, în dizolvanţi organici.

Complecşii interni sînt foarte numeroşi. Majoritatea ionilor metalici care nu au configuraţie de *gaz rar*, au tendinţa accentuată de a forma complecşi interni cu liganzi - combinaţii organice cu funcţii mixte. Ligandul posedă o grupă funcţională cu hidrogen substituibil cu ionul metalic şi o grupă funcţională care se poate lega coordinativ de ionul metalic; exemplu, oxalaţii complecşi:



trioxalatocromat (III) de ... (anion complex intern).

Prin urmare, complecșii interni se pot împărți în două categorii (după L e y):

Complecși interni de *ordinul întîi*, care sînt neelectroliți (exemplu *glicocolat de cupru, dimetilglicoximatul de Ni*).

Complecși interni de *ordin superior* care, în opoziție cu primii se dizolvă în apă și se disociază în ioni, cel puțin unul dintre ei este un chelat sau un complex intern. De exemplu, trioxalatocromat (III) de ...

După P. P f e i f f e r, chelații se pot împărți în:

— combinații complexociclice de specia I-a, cum sînt complecșii interni de mai sus;

— combinații complexociclice de specia a II-a, în care liganzii se fixează la atomul central numai prin legături coordinative. Exemple: $[Pt(NH_3)_2en]X_2$, $[Co(H_2O)_2en_2]X_3$, $[Coen_3]X_3$.

Atît în chelații simpli (complexociclici de specia a II-a), cît și în complecșii interni (complexociclici de specia I-a), se formează cicluri (heterocicluri).

Ciclurile cele mai stabile, formate prin coordinare, sînt ciclurile pentaatomice și hexa-atomice. Aceasta este *regula lui Ciugaev* (ca în chimia organică).

Există și combinații chelatice cu cicluri hepta- și octaatomice dar sînt mai puțin stabile și se întîlnesc mai rar. Pe de altă parte, stabilitatea combinațiilor chelatice se mărește cu creșterea numărului ciclurilor formate în jurul atomului (ionului) central: $[Coen_3]^{3+}$ este mai stabil decît $[Co(H_2O)_2en_2]^{3+}$.

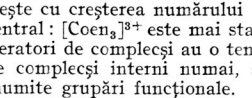
Ionii metalici generatori de complecși au o tendință specifică de a forma combinații chelatice complecși interni numai, sau mai ales, cu anumiți liganzi ce conțin anumite grupări funcționale.

Grupări funcționale cu hidrogen înlocuibil cu metal sînt:

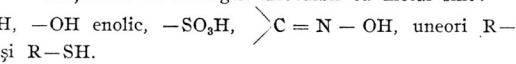
$-COOH$, $-OH$ enolic, $-SO_3H$, $>C=N-OH$, uneori $R-NH_2$ sau R_2NH și $R-SH$.

Cea de a doua grupare funcțională care se leagă coordinativ, fără substituire de hidrogen, poate fi oricare din liganzii citați mai înainte (tabela 37).

Complecși interni se pot obține cu aminoacizi, dioxime, hidroxioxime (de exemplu, salicilaldoxima), cupferon (nitrozofenil hidroxilamina), oxina (8-hidroxi-chinolina), α-nitrozo-β-naftol, ureea, tioureea, acetilacetona, acidul salicilic, hidroxiacizi (lactic, tartric, citric, gluconic, zaharic ...), acidul etilendiamintetraacetic (complexon EDTA) și alții.



Tetrakis acetil-acetonat de Th (complex intern octacoordinat)



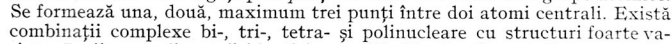
EDTA (sarea disodică) (complexon III)

De la Co(III) și EDTA, rezultă $[Co(EDTA)]^-$, complex intern hexacoordinat.

De la Cr(III), Co(III), Fe(III), Al(III), etc., se obțin trisacetilacetonați cu număr de coordinație șase. Mulți complecși interni au moleculele asimetrice și prezintă izomerie optică.

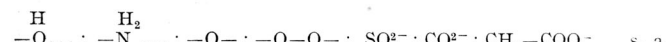
7.9. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE

Combinațiile complexe polinucleare conțin mai multe sfere de coordinație. atomii centrali fiind legați prin *punți* formate din atomi sau grupe atomice. Se formează una, două, maximum trei punți între doi atomi centrali. Există combinații complexe bi-, tri-, tetra- și polinucleare cu structuri foarte variate. Ionii centrali pot fi identici sau diferiți. Punțile pot fi formate din următoarele grupări de atomi:

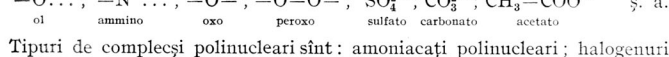


Tipuri de complecși polinucleari sînt: amoniacați polinucleari; halogenuri polinucleare; combinații polinucleare cu radicali acizi organici.

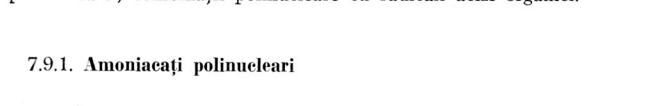
7.9.1. Amoniacați polinucleari



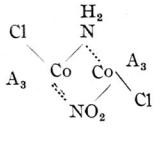
(două nuclee legate printr-o punte)



Clorură de di-μ-ol-bis-tetramminocobalt(III) (două nuclee legate prin două punți) există și două nuclee legate prin 3 punți

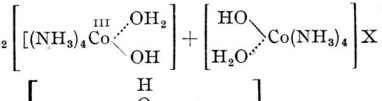


clorură bis(tri-μ-ol)cobalt(III)-bistri--amminocobalt(III) sau (clorură hexol-hexammino-tricobaltică) trei nuclee legate, două cîte două, prin cîte 3 punți (trei nuclee cu 6 punți).



Cl_3 clorură μ-amino-μ-nitro-bis-clorotriammin-nocobalt(III).

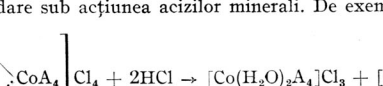
Complecși polinucleari se obțin uneori prin simpla încălzire a unor combinații complexe mononucleare. De exemplu, cînd s-a urmărit deshidratarea prin încălzire a hidroxo-acvo-tetramminelor a rezultat di-μ-ol-bis-tetrammine:



di-μ-ol-bis-tetrammino-cobalt(III).

Prin urmare molecula de H_2O nu a fost substituită cu restul acid X^-, ci se completează punctul coordinativ eliberat cu o grupare hidroxo de la o altă moleculă, care devine grupare „μ-ol".

Dacă tipul de disociație ionică se stabilește prin reacții de dublu schimb sau și prin măsurarea conductibilității electrice molare, configurația sferei interioare a complexului polinuclear, adesea se poate deduce pe baza reacțiilor de scindare sub acțiunea acizilor minerali. De exemplu:



grupe olice

grupe „acvo" (tip hexamină) — și în locul lor Cl^- (tip diacidotetramminā).

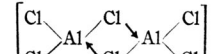
$$[A_5Co{-}NH_2 \ldots CoA_5]Cl_5 + HCl \rightarrow [CoClA_5]Cl_2 + CoA_6Cl_3$$

aici, grupa $-NH_2 \ldots$ din punte, adiționează un H^+ și formează NH_3 care se leagă coordinativ de atomul central Co(III).

7.9.2. Halogenuri polinucleare (polimere)

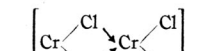
O serie de halogenuri metalice nu sînt monomoleculare ci polimoleculare, formînd astfel un tip de combinații polinucleare cu punți de legătură formate de atomii de halogen.

Clorurile de Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, în fază gazoasă sînt bimoleculare, iar prin metoda difracției electronilor s-a stabilit că legăturile dintre molecule $M^{3+}Cl_3$ se fac prin doi atomi de clor, care formează cu cei doi atomi metalici un romb. Fiecare atom de clor contribuie cu cîte o pereche de electroni nepartiCipanți, completîndu-se octetul atomilor metalici. De exemplu, Al_2Cl_6:

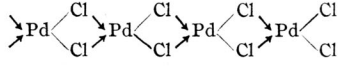


Ceilalți patru atomi de clor care nu fac punte sînt situați într-un plan perpendicular pe planul rombului.

Tot din molecule dimere este formată și clorura de crom (II) Cr_2Cl_4 sau polimere $(PdCl_2)n$ care se pot reprezenta astfel:



în stare de vapori și



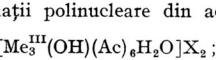
în formă de lanț în rețeaua cristalină. Cei 4Cl din jurul fiecărui atom de Pd ocupă colțurile unui patrulater aproape pătrat.

7.9.3. **Complecși polinucleari cu radicali acizi organici**

Există diferite combinații polinucleare din această clasă:

$[Me_3^{III}(OH)_2(Ac)_6]X$; $[Me_3^{III}(OH)(Ac)_6H_2O]X_2$; $[Me_3^{III}(Ac)_6(H_2O)_2]X_3$

$Me^{III} = Fe^{3+}$, Cr^{3+}; Ac = acid acetic, acid benzoic etc.



care rezultă în soluție apoasă de $FeCl_3$ la care se adaugă acetat de sodiu, după reacția:

$$3FeCl_3 + 9NaCH_3COO + 2H_2O \rightarrow [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6](CH_3COO) + 9NaCl + 2CH_3COOH$$

Clorura de crom reacționează în același mod. Există combinații asemănătoare cu 2Cr și 1Fe sau 2Fe și 1Cr etc.

7. 9.4. Izo- și heteropoliacizi (izo- și heteropolisăruri)

Prin condensare și complexare intermoleculară a unor acizi oxigenați anorganici polivalenți, în anumite condiții (concentrație, pH, temperatură, timp etc.) se formează acizi minerali complecși sau *poliacizi*. Cînd sînt formați din același fel de radicali acizi, rezultă *izopoliacizi*, iar dacă sînt formați din radicali acizi diferiți, atunci rezultă *heteropoliacizi*.

Aceste policombinații se pot obține prin adăugare treptată de acizi minerali (mai ales HNO_3) la soluția sărurilor simple ale oxoacizilor corespunzători (Na_2CrO_4, Na_2MoO_4, Na_2WO_4, $NaVO_3$) sau prin dizolvarea anhidridelor corespunzătoare (CrO_3, MoO_3, WO_3 ...) în soluțiile sărurilor lor. Astfel rezultă *izopoliacizi* prin primul procedeu și *izopolisăruri* prin cel de al doilea procedeu.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acid dicromic}}{[Cr_2O_7]^{2-}} + 2H_2O \quad \text{sau} \quad \begin{bmatrix} O & & CrO_4 \\ & Cr & \\ O & & O \end{bmatrix}^{2-}$$

$$3CrO_4^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acid tricromic}}{[Cr_3O_{10}]^{2-}} + 2H_2O \quad \text{sau} \quad \begin{bmatrix} O & & CrO_4 \\ & Cr & \\ O & & CrO_4 \end{bmatrix}^{2-} \quad \text{etc.}$$

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acid heptamolibdic}}{[Mo_7O_{24}]^{6-}} + 4H_2O$$

Heteropoliacizii se formează la acidulare cu HNO_3 a unui amestec din două sau mai multe săruri simple: $Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4$; $Na_2WO_4 + Na_2SiO_3$ etc.

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\substack{\text{dodecamolibdatofosfat de tetrahidrogen} \\ \text{și triamoniu.}}}{\overset{(NH_4)_3}{H_4}[P(Mo_2O_7)_6]} + 21\,(NH_4)\,NO_3 + 10H_2O$$

Dintre acizii oxigenați metalici pot forma *izo-* și *heteropolicombinații* elementele din grupele V-a și VI-a secundare. În heteropolicombinații anhidridele acide ale V, Nb, Ta, Cr, Mo, W se coordinează în jurul unui atom central, care poate fi foarte diferit (P^V, As^V, Si^{IV}, Br, J^{VII}, Te^{VI}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Ce^{IV}, Th^{IV} ...)

$$\underset{\substack{\text{ac. hexamolibdatotelurat} \\ \text{(VI) de ... (hexapoliacid)}}}{[Te^{VI}(MoO_4)_6]^{6-}} \qquad \underset{\substack{\text{dodecamolibdatostanat (IV)} \\ \text{de... (dodecapoliacid)}}}{[Sn^{IV}(Mo_2O_7)_6]^{8-}}$$

Pentru denumirea acestor tipuri de policombinații se numește întîi numărul și natura grupelor coordinate (cu terminația -ato), urmate de numele atomului central, cu indicarea sarcinii, și la urmă componenții din sfera a

doua, indicîndu-se și numărul moleculelor de apă de cristalizare. De exemplu :

$Li_3H\,[Si(W_{12}O_{40})].24H_2O$ — dodecawolframatosilicat(IV) de monohidrogen trilitiu — 24-apă.

$H_5\,[B(W_{12}O_{40})].\,nH_2O$ — dodecawolframatoborat (III) de pentahidrogen -n-apă. (n = 5 ; 14 ; 30)

A. Werner considera 12-heteropoliacizii drept combinații coordinativ saturate în care, în jurul atomului central *metaloidic* se leagă radicalii acizi prin valențe principale și secundare.

Miolati și Rosenheim (1908) admit că în aceste combinații atomii de oxigen din anionii acizilor hexacoordinați, de forma $H_{12-n}[R^nO_6]$, se substituie, total sau parțial, cu radicalii acizi MoO_4^{2-} sau $Mo_2O_7^{2-}$ (respectiv de wolfram) de exemplu :

$$H_3PO_4 + 2H_2O \rightarrow H_7[PO_6]$$

$$\left[\overset{5+}{P}\,(Mo_2O_7)_6\right]^{7-},\quad \left[\overset{6+}{Te}(MoO_4)_6\right]^{6-},\quad \left[\overset{4+}{Sn}\,(Mo_2O_7)_6\right]^{8-}.$$

Cationii pot fi hidrogen, metale monovalente, amoniu, metale bivalente sau baze organice (amine, alcaloizi ...).

Pentru acest fel de heteropolianioni, Miolati și Rosenheim apoi Pfeiffer sau Keggin au propus fiecare formulări puțin deosebite. De exemplu, acidul 12-wolframatofosforic se poate formula după cum urmează

$H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot nH_2O$; $H_7[PO_6(WO_3)_{12}]\cdot nH_2O$; $H_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot nH_2O$.
după Miolati-Rosenheim — după Pfeiffer — după Keggin

S-au emis și alte ipoteze, iar pentru studiul acestui fel de combinații s-au utilizat multe și diferite metode de cercetare, atît pe substanțele solide cît și în soluții apoase sau neapoase, dar nu toate măsurătorile concordă și încă sînt necesare multe alte cercetări.

Se cunosc heteropoliacizi micști și cu doi diferiți radicali oxiacizi ($MoO_3 + WO_3$; $MoO_3 + V_2O_5$ etc.), precum și heteropolicombinații care în loc de P au ca element central As, B sau Si etc., doi ioni metalici diferiți (Fe și Co ; Fe și Ni) sau același metal cu valențe diferite (Co^{2+} și Co^{3+}) sau încă J, Te, Cr, Al, Ni, Rh, Cu, Mn etc.

Heteropolicombinațiile cristalizează cu un număr mare de molecule de apă, de la 5 ... $58H_2O$, variind ca număr foarte mult de la o combinație la alta și chiar la același compus, se obțin diferiți cristalohidrați, după condițiile de sinteză.

Stabilitatea lor depinde de natura grupelor coordinate, de natura și valența atomului central, de condițiile de sinteză, de pH-ul mediului etc.

Heteropoliacizii sînt acizi puternici, cu constante de disociere cuprinse între 10^{-1} și 10^{-3}.

O proprietate caracteristică este disocierea unui număr de ioni H^+ de aceeași tărie, ca și cum s-ar disocia deodată, deci cu constantă de disociere identică, ceea ce nu se întîlnește la poliacizii obișnuiți (H_2SO_4, $H_4P_2O_7$ etc.). De exemplu:

$$H_7[P(W_2O_7)_6] \rightleftarrows H_4[P(W_2O_7)_6]^{3-} + 3H^+$$
$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \rightleftarrows H_4[Si(Mo_2O_7)_6]^{4-} + 4H^+$$

Acest fenomen de disociație deosebită a fost pus în evidență prin lucrările Acad. R. Ripan și colaboratorii săi, care studiază acest domeniu.

Unii heteropoliacizi sînt oxidanți puternici, alții slab. Dodecamolibdații oxidează sărurile de Fe^{2+}, SO_3^{2-}, hidrochinona etc. Formele reduse ale polimolibdaților și poliwolframaților sînt colorate intens albastru. Ele se reoxidează cu H_2O_2, apă de brom, $KMnO_4$. Unele heteropolicombinații au proprietăți de schimbători de ioni și o serie de utilizări în chimia analitică.

Capitolul 8

IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

8.1. IZOMERIE CHIMICĂ

Combinațiile cu aceeași compoziție procentuală, aceeași masă moleculară, dar cu proprietăți fizice și chimice diferite se numesc combinații izomere (*isos* = același, *meros* = părți). Această deosebire de proprietăți se datorește aranjamentului deosebit al aceloraşi atomi în moleculele corespunzătoare. Izomerii au structură diferită.

Teoria coordinației i-a permis lui A. W e r n e r explicarea izomeriei în cazul combinațiilor complexe. Se disting diferite cazuri de izomerie, cum sînt: izomerie de hidratare, izomerie de ionizare, izomerie salină, izomerie de coordinație, izomerie geometrică (stereoizomerie), izomerie optică și izomerie coordinativă de poziție la polimeri.

8.1.1. Izomerie de hidratare

Izomerii de hidratare se deosebesc prin modul de legare a moleculelor de apă în ionul complex. Dăm ca exemplu $CrCl_3.6H_2O$. Se cunosc trei izomeri ce corespund acestei formule brute:

a. $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ — substanță solidă de culoare albastră-cenușie, delicvescentă; soluția apoasă are culoare violetă.

b. $[CrCl(OH_2)_5]Cl.H_2O$ — a cărei soluție apoasă este albastră-verzuie. Este cunoscută și sub numele de hidratul lui Bjerrum.

c. $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl_2 2H_2O$ — sau hidratul lui Werner. Soluția sa apoasă este verde.

Existența acestor izomeri s-a dovedit prin determinarea conductibilităților moleculare, în soluție disociindu-se în 4, 3 respectiv 2 ioni, iar prin precipitare la rece cu $AgNO_3$ se precipită 3, 2 și 1 Cl^-. Un alt exemplu este:

$[CoCl(OH_2)_3(NH_3)_2]Br_2$ și $[CoClBr(OH_2)_2(NH_3)_2]Br.H_2O$

verde brună

În general, prin înlocuirea unei molecule de apă din ionul complex cu un radical acid, se schimbă sarcina ionului complex, culoarea, solubilitatea, disociația și respectiv conductibilitatea electrică moleculară etc.

8.1.2. Izomerie de ionizare

Aceasta se bazează pe proprietatea combinațiilor cu compoziție identică de a ioniza diferit în soluții apoase. De exemplu:

$$\underset{\text{galbenă}}{[PtBr_2(NH_3)_4]Cl_2} \rightleftarrows [PtBr_2(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$

$$\underset{\text{portocalie}}{[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2} \rightleftarrows [PtCl_2(NH_3)_4]^{2+} + 2Br^-$$

În primul caz se disociază clorul, în cel de al doilea se disociază bromul. Acest fel de izomerie, W e r n e r a numit-o și *metamerie de ionizare*. Un alt exemplu:

$$\underset{\text{roșie-violetă}}{[Co(SO_4)(NH_3)_5]\,Br} \rightleftarrows [Co(SO_4)(NH_3)_5]^{+} + Br^-$$

gruparea SO_4^{2-} nu precipită cu ioni de bariu sub formă de $BaSO_4$, și

$$\underset{\text{violet-închis}}{[CoBr(NH_3)_5]SO_4} \rightleftarrows [CoBr(NH_3)_5]^{2+} + SO_4^{2-}$$

din soluții apoase ale acestei substanțe se precipită $BaSO_4$.

8.1.3. Izomerie salină (tautomerie)

Existența a două forme tautomere a unui radical acid permite obținerea a două serii de complecși izomeri. Tautomere sînt combinațiile relativ simple care pot să reacționeze sub două forme, în care atomii lor sînt aranjați în moleculă în două sau mai multe moduri diferite aflate în echilibru (*tauto* = același, *meros* = părți).

Există o serie de acizi care pot să reacționeze în două forme izomere:

ac. cianhidric $H-C\equiv N$ { $R-C\equiv N$ nitrili (cianuri); $R-N=C$ izonitrili (izocianuri) } Se leagă prin N sau prin C

ac. cianic $HO-C\equiv N$ { $R-O-C\equiv N$ cianați; $R-N=C=O$ izocianați } Se leagă fie prin N, fie prin O.

ac. tiocianic $H-S-C\equiv N$ { $R-S-C\equiv N$ tiocianați; $R-N=C=S$ izotiocianați } Se leagă prin N sau prin S.

ac. azotos HNO_2 { $R-NO_2$ nitro-derivați; $R-O-N=O$ nitrito-derivați } Se leagă prin N sau prin O.

Un exemplu este formarea complecșilor „nitro" și „nitrito".

$$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2 + NH_3 + HCl + NaNO_2$$

a. la încălzire, răcire și apoi tratare cu HCl concentrat se formează $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$, substanță de *culoare galben brună* (nitropentammină) care nu se descompune cu acizi minerali.

b. Prin ședere la rece se formează $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$, substanță de *culoare roșie* (nitritopentammină), care se descompune cu acizi minerali. Izomerul nitrito cristalizat, prin ședere, se transformă în timp în izomerul nitro. Existența acestor doi izomeri a fost confirmată cu ajutorul metodei schimbului izotopic (^{18}O) și prin spectrele de absorbție, care sînt diferite. Acest tip de izomerie este numită *izomerie salină.*

8.1.4. Izomerie și polimerie de coordinație

Este caracteristică combinațiilor complexe formate din cel puțin doi ioni complecși diferiți, datorită posibilității de schimbare reciprocă a grupelor coordinative și rearanjarea lor în ionii complecși. Compoziția și structura lor poate fi stabilită prin procedeele de preparare sau prin reacții de dublu schimb. Uneori se deosebesc prin culoare. De exemplu, complexul

$$[CoCr(CN)_6(NH_3)_6] \text{ se poate obține plecînd de la}$$

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + K_3[Cr(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{galben-verzuie}}{[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]} + 3KCl$$

hexacianocromat (III) de hexamminocobalt (III) sau

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + K_3[Co(CN)_6] \rightarrow \underset{\substack{\text{galben-deschis}\\ \text{hexacianocobaltat (III) de}\\ \text{hexamminocrom (III).}}}{[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]} + 3KCl$$

De asemenea

$$\underset{\substack{\text{galbenă}\\ \text{hexanitrocobaltat (III)}\\ \text{de hexamminocobalt (III)}}}{[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]} \text{ este izomer cu } \underset{\substack{\text{roșie}\\ \text{tetranitrodiamminocobaltat (III)}\\ \text{de dinitrotetramminocobalt (III)}}}{[Co(NO_2)_2(NH_3)_4][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]}$$

Alt exemplu:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + CuCl_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{galben-verzuie}\\ \text{tetraclorocuprat (II)}\\ \text{de tetramminoplatin (II)}\\ \text{(sarea lui Bekton)}}}{[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]}$$

și

$$[Cu(NH_3)_4]Cl + K_2[PtCl_4] \rightarrow \underset{\substack{\text{violet-închis}\\ \text{tetracloroplatinat (II) de}\\ \text{tetramminocupru (II)}\\ \text{(sarea lui Millon).}}}{[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]}$$

După cum se vede, în izomerii de coordinație, atomii centrali pot să fie aceeași sau diferiți. De asemenea pot exista sub mai multe modificații stereoizomere sau optic active.

La substanțele dimere sau polimere se pot deosebi și izomeri de coordinație. De exemplu:

$$\underset{\substack{\text{la temp.}\\ \text{obișnuită}}}{2NO_2} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{la temp}\\ \text{joasă}}}{N_2O_4} \text{ (dimer)}$$

sau

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{dicianoargentat}\\ \text{de argint}}}{Ag[Ag(CN)_2]} + KNO_3$$

este un dimer $[Ag(CN)]_2$.

Exemple de *izomerie de coordinație la polimeri* pentru $[Co_4(NO_2)_{12}(NH_3)_{12}]$ avem:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2] \rightarrow [Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3 + 3KCl$$

tris-tetranitrodiamminocobaltat (III) de hexamminocobalt (III).

$$3[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl + K_3[Co(NO_3)_6] \rightarrow [Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_3[Co(NO_3)_6] + 3KCl$$

adică, hexanitrocobaltat (III) de tris-dinitrotetramminocobalt (III).

Cînd se repetă ioni complecși numerotarea este următoarea: bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- ...

8.2. IZOMERIE GEOMETRICĂ (STEREOIZOMERIE)

A. Werner a arătat că, pe lîngă faptul existenței celor două tipuri de valență (principală și secundară), tot așa de important este și faptul că valențele secundare sînt direcționate în spațiu în jurul ionului central, fie că ionul complex se află în stare solidă, fie că se află în soluție.

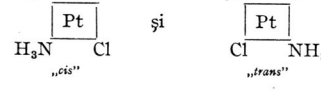
Werner a postulat că la un complex hexacoordinat (hexammină de exemplu) cele 6 valențe secundare sînt direcționate către vîrfurile unui octaedru regulat, în centrul căruia se află atomul (ionul) central.

În cazul unui complex tetracoordinat, cele patru valențe secundare sînt direcționate către vîrfurile unui tetraedru sau către vîrfurile unui plan-pătrat.

Aceste postulate au fost dovedite apoi experimental și au permis explicarea și precizarea structurii sau a schimbărilor structurale a numeroși compuși anorganici complecși. Ideea valențelor direcționate a ușurat ex-

plicarea structurii a numeroși compuși izomeri. Această izomerie care ține seama de direcționarea valențelor secundare în spațiu, care se poate explica pentru orice număr de coordinație, se numește *izomerie geometrică* sau *stereoizomerie.*

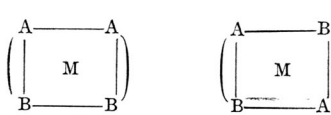
Cazul complecșilor tetracoordinați. W e r n e r a demonstrat că în cazul ionilor complecși de formulă generală $[Ma_2b_2]^{n+}$, *a* și *b* fiind liganzi monodentați — există *o izomerie specială „cis" — „trans"*. Aceasta este posibilă numai atunci cînd cei 4 atomi liganzi se află în același plan, un plan aproape pătrat, ceea ce se întîlnește mai ales la complecșii tetracoordinați ai Pt (II). De exemplu, la $[PtCl_2(NH_3)_2]$ s-au obținut două substanțe cu aceeași compoziție, dar cu unele proprietăți diferite, cărora li s-a dat numirea de structura *„cis"* și structură *„trans"*, astfel:



„cis" — ace galbene-portocalii, ușor solubile în apă; la încălzire se transformă ușor în combinație *„trans"*, o pulbere cristalină galbenă-sulf, greu solubilă în apă; nu prezintă conductibilitate și parțial se hidrolizează. S-au urmărit o serie de reacții chimice care să permită determinarea formei *cis*, respectiv *trans*, pentru foarte mulți complecși tetracoordinați. Însuși W e r n e r, a subliniat că obținerea celor *doi* izomeri pentru combinațiile care au formula generală $[Ma_2b_2]^{n+}$ este o dovadă sigură pentru structura lor planară. Dacă ar avea o configurație tetraedrică, atunci nu se poate obține decît un singur compus.

O serie de metode diferite, atît chimice cît și fizice, au stabilit precis structura planară a complecșilor tetracoordinați ai Pt(II), Pd (II), Ni(II), Ag(II), Cu(II) și Au(III).

Notînd cu !(AB) *un ligand bidentat asimetric*, la Pt(II) și Pd(II) s-au sintetizat cîte doi izomeri geometrici de tipul general $M(AB)_2$. Structura lor este plan-pătrată și nu tetraedrică. Cei doi izomeri geometrici se pot reprezenta astfel:



O serie de alte fapte arată că s-au obținut complecși cu configurație tetraedrică, cum sînt complecșii ai Cu(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Co(II) și Ni(0). Această configurație tetraedrică a fost dovedită prin analiză röntgen. La compuși de tipul $M(AB)_2$, în care M = Be(II) și B(III), s-au putut separa și compuși optic activi.

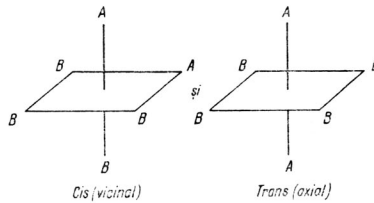


Fig. 42. Izomeria unei configurații octaedrice la complecși cu formula generală $[MA_4B_4]^{n+}$

În general, complecșii tetraedrici se pot obține cu toate elementele din prima serie tranzițională în stare de oxidare bivalentă. Dar elementele tranziționale dau mai ușor complecși *cu configurație octaedrică* și *tetragonală*, cu excepția oxianionilor acestor metale, în treaptă de oxidare superioară, care au o configurație tetraedrică. Așa sînt : CrO_4^{2-}, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, FeO_4^{2-}...

Cazul complecșilor hexacoordinați. Werner a demonstrat de asemenea existența izomeriei *cis-trans* și activitatea optică, la complecșii hexacoordinați. Prin aceasta a dovedit practic presupunerea sa asupra *unei configurații octaedrice*, pentru complecși cu formula generală $[MA_2B_4]^{n+}$, la care se pot obține cîte doi compuși de forma celor prezentați în figura 42.

De exemplu, complexul $[CuCl_2(NH_3)_2en]Cl$, se poate reprezenta geometric ca în figura 42. Clorul este coordinat axial. Aici avem și un ligand bidentat care nu se poate coordina decît în *„cis"* și cu ceilalți doi liganzi (NH_3), formează un plan de simetrie.

Pentru complexul $[CoCl_2en_2]Cl$ se obțin două combinații, una de culoare *violetă-roșie*, alta *verde*, cu mică diferență a conductibilității electrice moleculare (fig. 43).

Prin încălzirea soluției apoase a praseocloruriu, soluția verde devine roșie-violetă și prin evaporare se obține *violeo-sarea*.

Izomerul trans se obține prin oxidarea cu aer a amestecului de componenți :

$$CoCl_2 + en + HCl + O_2(aer) \rightarrow [CoCl_2en_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O \xrightarrow[\text{la } 100°]{\text{ascare}} [CoCl_2en_2]Cl$$

„trans" (verde smaragd) (fig. 43)

Izomeri cis-trans octaedrici s-au obținut de la Co(III), Cr(III), Ir(III), Ir(IV), Pt(IV) etc.

Pentru a se stabili care din izomeri este *„cis"* sau care este *„trans"*, Werner a acționat cu un ligand bidentat. Forma *„cis"* se poate stabili prin înlocuirea a $2A$ vecini cu $C_2O_4^{2-}$ sau CO_3^{2-}. De exemplu, numai *compusul violet* poate reacționa cu ionii bidentați menționați (fig. 44) :

$$\underset{\text{violet}}{[CoCl_2(NH_3)_4]Cl} + CO_3^{2-} \rightarrow [CoCO_3(NH_3)_4]Cl + 2Cl^-$$

iar *compusul verde* $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$, care nu reacționează cu CO_3^{2-}, este *izomerul „trans"*.

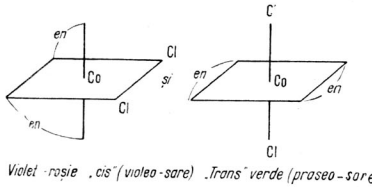


Fig. 43. Structuri *„cis"* și *„trans"* la combinații de Co.

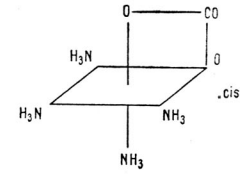


Fig. 44. Stabilirea formei *„cis"* prin înlocuirea a doi A vecini.

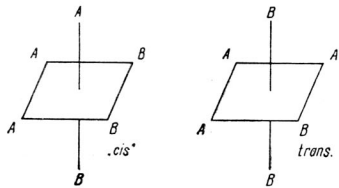


Fig. 45. Izomeri *„cis"* și *„tras"* la complecși de tip $MA_3B_3^{n\pm}$.

Mai tîrziu stabilirea izomerilor *„cis"* și *„trans"* s-a realizat și prin analiza röntgen, analiză spectrală etc.

Modelul octaedric permite să se prevadă numărul și structura izomerilor pentru toate seriile, cînd se cunosc componenții ionului complex. În cazul complecșilor de tipul $[MA_3B_3]^{n\pm}$ vom avea izomerii de tipul celor din figura 45.

Așa sînt izomerii obținuți de la $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3\cdot}$ sau de la $[CoCl(C_2O_4)(NH_3)_3]^{\circ}$. La acesta din urmă izomerul *„cis"* este colorat în roșu-violet, izomerul *„trans"* în albastru-indigo.

Numărul izomerilor geometrici, *teoretic posibili*, crește cu cît liganzii din complex sînt mai diferiți. De exemplu, un ion complex cu 6 liganzi diferiți, în model octaedric, poate să aibă 15 izomeri geometrici. Proprietățile chimice ale stereoizomerilor decurg din relații geometrice, cauze pur spațiale și din influența reciprocă a grupelor coordinate.

8.3. IZOMERIE OPTICĂ

Configurația octaedrică a fost demonstrată de W e r n e r și prin existența izomerilor optic-activi ai complecșilor de formă generală *„cis"*, $[Mab(AA)_2]^{n\pm}$ și $[M(AA)_3]^{n\pm}$.

Combinațiile care prezintă activitate optică au proprietatea de a roti planul de polarizare a luminii la dreapta sau la stînga.

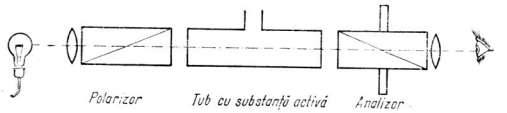


Fig. 46. Schema polarimetrului.

Încă din 1811, A r a g o a arătat că plăci tăiate din cristale de cuarț sau din alte cristale ($NaClO_3$, $MgSO_4$, $\cdot 7H_2O$) au această proprietate, determinată de așezarea componenților în cristal.

După L o u i s P a s t e u r (1822—1895) apariția activității optice se datorește *asimetriei* structurale a moleculelor. Adică, în aranjamentul moleculei să nu existe planuri sau centre de simetrie, dar pot să existe axe de simetrie. Dacă substanța dizolvată își păstrează *asimetria*, activitatea optică se menține și în soluție. Instrumentul de măsurare a acestei activități optice este *polarimetrul*, cunoscut din fizică. El este un instrument cu ajutorul căruia se măsoară unghiul de rotire a planului de polarizare al luminii polarizate de către substanțele care au activitate optică (fig. 46).

La combinațiile complexe cu număr de coordinație 6, modelul octaedric permite prevederea complecșilor care posedă activitate optică. Acești complecși hexacoordinați se pot scinda în antipozi optic activi, dextrogiri și levogiri, dacă conțin cel puțin un ligand bidentat, care prin coordinare formează cu atomul central un heterociclu de 5 sau 6 atomi. De exemplu, complexul $[CoCl_2(NH_3)_2en]Cl$, prezintă doi izomeri geometrici (fig. 47). Izomerul *„trans" are plan de simetrie* și nu se poate scinda în antipozi optici *D* și *L*. Izomerul *„cis" nu are plan de simetrie* și se poate scinda în antipozi optici (fig. 48).

În aceste exemple, *etilendiammina* (*en*) formează un heterociclu de 5 atomi.

În complexul $[CoCl(NH_3)en_2]X_2$, cele două molecule de etilendiammină, prin coordinare, formează două heterocicluri pentaatomice și prezintă doi izomeri geometrici, *cis-trans*, din care forma *„cis"* se poate scinda în antipozi optici. Izomerul *„trans"* are plan de simetrie moleculară și nu se scindează în izomeri optic activi. Izomerul *„cis"* nu are un astfel de plan de simetrie și se poate scinda (fig. 49).

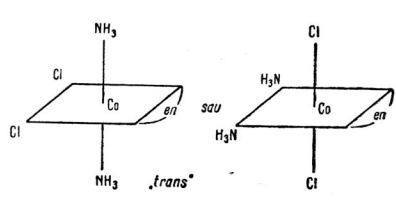


Fig. 47. Izomerii geometrici ai $[CoCl_2(NH_3)_2en]Cl$.

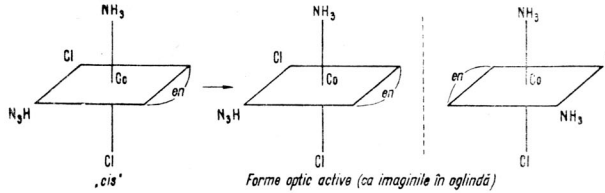


Fig. 48. Izomerul *„cis"* $[CoCl_2(NH_3)_2en]Cl$.

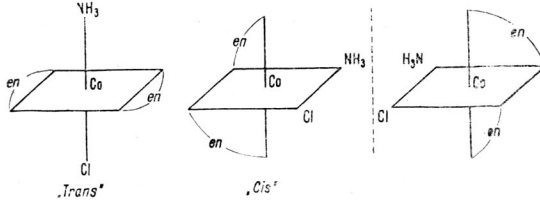


Fig. 49. Scindarea izomerului *„cis"* în $[CoClNH_3en_2]X_2$.

Tot așa și combinațiile complexe de tipul $[Coen_3]X_3$ care posedă trei liganzi coordinativ bidentați, formînd trei cicluri în jurul atomului central, prezintă antipozi optic, activi, dar nu mai prezintă izomerie geometrică *„cis-trans"* (fig. 50).

Formează izomeri optic activi și combinațiile de tipul $[MX_2a_2(AA)]X$, $[MXY(AA)_2]X$ sau $[M(AA)_3]X_3$ în care M = Cr(III), Co(III), Rh(III), Ir(III); (Xa) sau X_2 = 2Cl, $2NO_2$, ClBr, $Cl(NO_2)$, $Br(NO_2)$ sau $Br(NH_3)$, $(NO_2)(NH_3)$, $Cl(H_2O)$, $(NO_2)(H_2O)$, $(OH)(H_2O)$; $2NH_3$; a = orice ligand monodentat; (AA) = ligand bidentat simetric (mai ales etilendiamminā).

Rezultă și amestecuri racemice, optic inactive, formate din amestecuri echimoleculare din antipozii optic activi, dextrogir și levogir.

Izomerie optică prezintă și complecșii polinucleari. La complecșii *dinucleari*, care au 2 centre de asimetrie există și forma *mezo*, inactivă, ce nu se poate scinda.

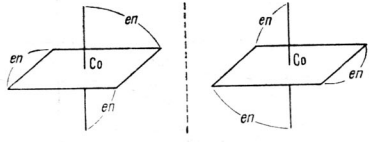
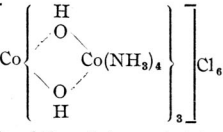


Fig. 50. Antipozi optic activi.

Sînt cazuri cînd rol de liganzi îl joacă molecule organice cu *carbon asimetric*, care ele însăşi prezintă activitate optică, cum sînt: $CH_3-CH(NH_2)-CH_2\cdot NH_2$, α-propilendiammină sau $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ acid α - aminopropionic.

Aceştia aduc izomerii suplimentare, deoarece în aceste cazuri, atît derivaţii *„cis"* cît şi cei *„trans"* prezintă activitate optică şi deci, numărul izomerilor va fi mai mare. Este de reţinut că, izomeria optică la combinaţiile complexe se datoreşte în primul rînd asimetriei moleculare, în întregul ei, şi nu unui eventual carbon asimetric. Se cunosc complecşi optic activi fără liganzi organici, de exemplu:



Clorura de hexahidroxododecamminotetracobalt(III).

Mărimea sau valoarea activităţii optice depinde de natura atomului central, de natura liganzilor coordinaţi şi de caracterul general al sferei interioare de coordinaţie.

În general se obţin racemaţi care se pot scinda în antipozi optici, prin diferite mijloace, cum sînt: dedublarea spontană, dedublare biochimică, dedublare chimică, dedublare prin adsorbţie selectivă etc.

— *Dedublarea spontană* are loc atunci cînd cei doi antipozi optici au formă cristalină diferită şi se pot separa mecanic sub lupă sau microscop (ca la acidul tartric).

— *Dedublarea biochimică*. Dintr-un amestec racemic, unul dintre antipozi (*D* sau *L*) se distruge sub acţiunea unor microorganisme.

— *Dedublarea chimică* se poate realiza prin tratarea racematului cu o substanţă optic activă (acid sau bază), cum sînt: acidul *D*-tartric, derivaţii acidului *D*-camforsulfonic, derivaţii acidului *D*-bromcamforsulfonic, utilizaţi pentru scindarea cationilor complecşi; sau unii alcaloizi (chinina, stricnina, brucina, cinconina ...) pentru scindarea anionilor complecşi racemici.

— *Dedublarea selectivă*. Cuarţ-*D* fin mărunţit sau răşini optic active pot dedubla un amestec racemic prin adsorbţie selectivă a unuia din antipozii din amestecul lor racemic.

— Dizolvarea racemaţilor în dizolvanţi optic activi ş.a.

8.3.1. Principiul influenţei în trans

Influenţa şi aportul unui ligand oarecare asupra proprietăţilor chimice ale substanţei studiate, se pot verifica prin: sintetizarea combinaţiilor complexe cu cît mai mulţi liganzi diferiţi în sfera interioară; prin determinarea precisă a poziţiei de substituţie în complex, cu ajutorul reacţiilor de schimb

sau prin cunoașterea legăturii ce există între natura liganzilor și poziția spațială ocupată de ei în molecula complexă.

În urma unor asemenea cercetări *s-a enunțat principiul influenței în „trans"* (1926), care se aplică la combinațiile complexe cu structură *plan-pătrată* sau *octaedrică*, dedus din constatarea că, *liganzii din sfera interioară de coordinație se influențează reciproc cînd se găsesc în poziție „trans"* (I. I. Cerniaev).

Prin influență în trans a unei grupe (ligand) oarecare asupra ligandului opus (din trans) se înțelege slăbirea sau întărirea legăturii dintre atomul central și ligandul opus, ușurînd astfel reacțiile de substituție în sfera interioară a complexului. În combinațiile complexe cu generatori de complecși tipici, se influențează reciproc și liganzii din poziția *„cis"*, dar această influență este foarte mică în raport cu cea în *„trans"*.

Din punct de vedere termodinamic principiul influenței în trans arată că, micșorarea sau mărirea energiei de legătură dintre ligand și atomul central, depinde de acțiunea ligandului din poziția *trans*.

De asemenea, cinetic, se deduce că viteza reacției de substituție a unui ligand este determinată de natura ligandului din poziția trans.

Cerniaev a stabilit o serie de liganzi coordinativi în ordinea scăderii influenței în trans:

$$NO > CO > C_nH_{2n} > \text{tiol} > R_2S > R_3P > CN^- > J^- > NO_2^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > F^- > \text{R-NH}_2,\ \text{en}/2 > NH_3 > H_2O.$$

Pe baza principiului influenței trans, se pot dirija sintezele combinațiilor complexe cu structură plan-pătrată sau octaedrică, deoarece moleculele sau radicalii din poziția *trans* față de liganzii cu coeficient apreciabil de influență trans pot fi ușor deplasați și substituiți.

Cu ajutorul principiului influenței în trans s-au putut explica regula *„cis"* a lui Peyrone și regula *„trans"* a lui Jörgensen, rămase neexplicate. Aceste reguli sînt:

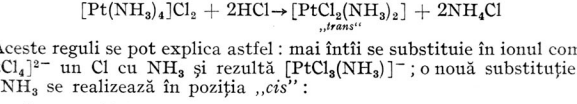
Regula „cis": prin acțiunea NH_3 sau a $R-NH_2$ asupra tetracidocomplecșilor $[PtX_4]^{2-}$, se formează *diacido-diammine „cis"*:

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{„cis"}}{[PtCl_2(NH_3)_2]} + 2KCl$$

Regula „trans": prin acțiunea acizilor halogenici asupra tetramminelor Pt^{2+}, se formează *diacido-diammine „trans"*:

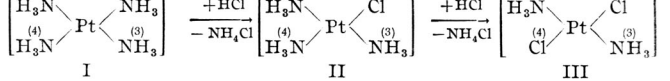
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \rightarrow \underset{\text{„trans"}}{[PtCl_2(NH_3)_2]} + 2NH_4Cl$$

Aceste reguli se pot explica astfel: mai întîi se substituie în ionul complex $[PtCl_4]^{2-}$ un Cl cu NH_3 și rezultă $[PtCl_3(NH_3)]^-$; o nouă substituție a Cl cu NH_3 se realizează în poziția *„cis"*:



Deoarece Cl are o influenţă *trans* mai mare decît NH_3 atomul de $Cl^{(2)}$ din *„trans"* faţă de NH_3, este mai puternic legat decît ceilalţi $2Cl^{(1,3)}$ şi noua moleculă de NH_3 substituie unul din cei doi atomi de Cl labilizaţi în poziţiile (1) sau (3) şi va rezulta astfel *cis*-diammina.

Dacă se pleacă de la $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ şi HCl, mai întîi se substituie un singur NH_3 cu Cl^- şi rezultă II, clorotriammino-Pt(II).



I II III

Al doilea ion Cl^- va substitui NH_3 din (4) labilizat prin acţiunea Cl din (2) şi va rezulta astfel diclorodiammino-Pt(II) *„trans"*.

Dacă influenţa în trans a liganzilor noi intraţi este egală sau foarte apropiată cu liganzii existenţi în complex, atunci se obţin amestecuri de izomeri geometrici *cis-trans*.

Folosind atomi marcaţi în reacţiile de schimb, se pot cunoaşte atomii şi poziţia din care se substituie. Ţinînd seama de influenţa în trans, se pot explica şi diferitele abateri de la regulile lui P e y r o n sau J ö r g e n s e n şi multe alte fenomene observate.

Configuraţia combinaţiilor complexe rezultate depinde de ordinea pătrunderii în complex a diferiţilor substituenţi cu diferite influenţe în trans. De exemplu:

a) $K_2[PtCl_3NH_3] + \underset{(C_2H_4)}{et} \rightarrow K[PtCl_3et] + R.NH_2 \rightarrow \underset{\text{„trans"}}{[PtCl_2(R\cdot NH_2)et]}$

deoarece influenţa în trans a $et > Cl > R\cdot NH_2$ şi Cl din *trans* se labilizează şi poate fi înlocuit cu amina.

b) $K[PtCl_3NH_3] + et \rightarrow \underset{\text{„cis"}}{[PtCl_2(NH_3)et]}$

deoarece NH_3 nu labilizează Cl cu influenţa în trans mai mare.

— Pot avea loc şi *transpoziţii în sfera interioară* a combinaţiilor complexe, adică schimbări în poziţia grupelor coordinate în izomerii geometrici.

După B. N. N e c r a s o v, modelul octaedric este saturat din punct de vedere coordinativ şi la orice transpoziţie în sfera interioară, are loc mai întîi o scindare a unui ligand coordinat şi rămîne un complex coordinativ nesaturat. Scindarea depinde de tăria (energia) legăturii dintre ligand şi atomul central.

Punctul coordinativ rămas liber poate fi ocupat de un ligand din afară sau poate avea loc o transpoziţie în sfera interioară şi apoi ocuparea punctului coordinativ liber cu o grupare oarecare din afară (o moleculă de dizolvant, grupa scindată mai înainte sau o altă grupare care se află în soluţie).

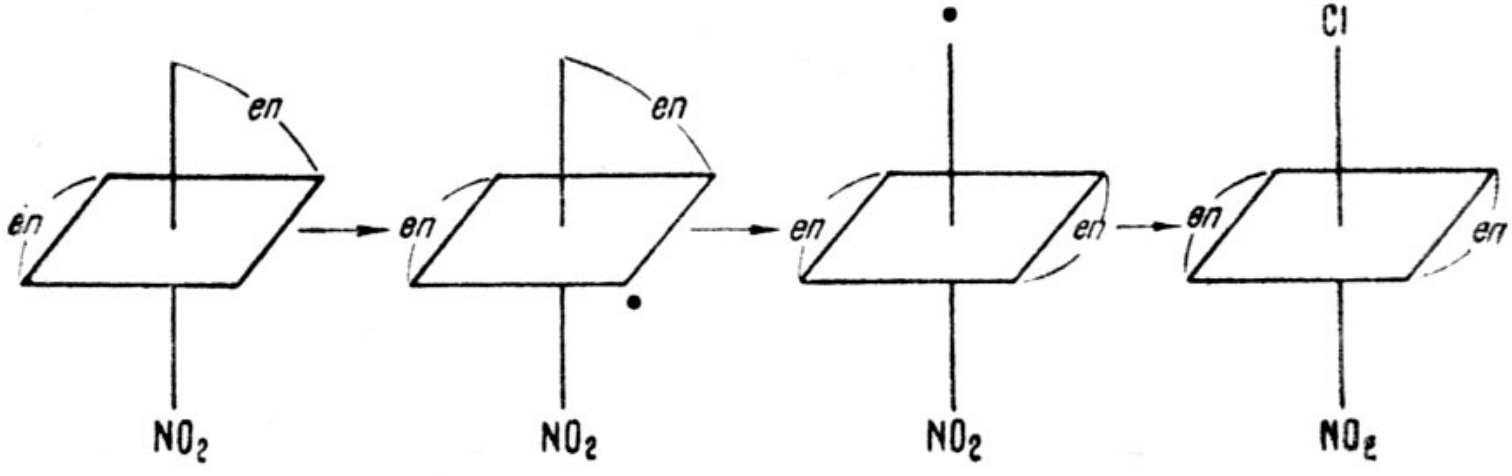


Fig. 51. Mersul transpoziției într-un complex.

Dacă se cunoaște care grupare are cel mai mare *efect trans*, se poate prevedea mersul transpoziției. Iată un exemplu (fig. 51), la care NO_2^- are o influență în „trans" mai mare decît Cl^-.

Capitolul 9

TEORII PRIVIND LEGĂTURA DE COORDINAȚIE

9.1. GENERALITĂȚI

O teorie este mai mult sau mai puțin o aproximare a realității. Cu cît mai multe fapte se încadrează și sînt conforme cu teoria, cu atît mai bună este aproximarea făcută. Puținele excepții care nu se vor încadra, nu vor răsturna în mod necesar teoria, ci vor atrage numai atenția că teoria este deficientă. În astfel de cazuri se caută să se modifice teoria, pentru ca aproximația să fie mai bună și să poată cuprinde și excepțiile observate. Se întîmplă și cazul cînd, două sau mai multe teorii pot să explice aceleași fenomene. Atunci se va căuta concepția cea mai fundamentală, comună tuturor teoriilor existente, pentru ca aproximația obținută prin teorie să fie cît mai aproape de adevăr.

Deoarece combinațiile complexe sînt foarte multe și variate, nu este de mirare că s-au formulat mai multe teorii pentru explicarea lor, cu succese parțiale în diferite clase de complecși. Aceste teorii s-au studiat și s-au aplicat mai ales pentru complecși tetra- și hexacoordinați, care sînt și cei mai numeroși.

W e r n e r, în elaborarea teoriei sale, și-a dat seama că teoria clasică a valenței este prea îngustă pentru a putea explica fapte noi descoperite în domeniul combinațiilor complexe. De aceea, respingînd toate încercările de a include combinațiile complexe în cadrul teoriei clasice a valenței, a lărgit în schimb însăși noțiunea de valență, introducînd conceptul de valență secundară. Noțiunile de *valență secundară*, de *valență principală* și noțiunea de *coordinație* reprezintă ideile noi, cu care W e r n e r a îmbogățit în primul rînd chimia generală și pe baza cărora au fost construite teoriile moderne ale combinațiilor complexe.

În perioada apariției teoriei coordinației (1893) nu existau încă idei destul de clare în ce privește natura forțelor care determină interacțiunea chimică. Abia cu 20 de ani mai tîrziu, pe baza a numeroase lucrări experimentale și teoretice, s-au conturat trăsăturile precise ale teoriei structurii atomului și ale teoriei legăturii chimice, teorii ce au fost utilizate pentru rezolvarea

problemei naturii forțelor care determină formarea combinațiilor complexe. În 1916, aproape în același timp, s-au emis două ipoteze pentru explicarea interacțiunii chimice. Una din ele consideră că interacțiunea chimică este un proces de formare a ionilor, urmat de interacțiunea electrostatică a lor. Conform celeilalte ipoteze, atomii care interacționează se unesc prin intermediul unei perechi de electroni pusă în comun. Prima ipoteză a devenit *teoria legăturii ionice* (heteropolare sau electrovalente), iar a doua, *teoria legăturii atomice* (homeopolare sau covalente). Fiecare dintre aceste ipoteze aplicate la fenomenul de formare a combinațiilor complexe, trebuia să explice atît fenomenul însuși cît și regularitățile numerice și geometrice, care caracterizează acest fenomen (adică numerele de coordinație și interpretarea lor spațială). Ambele ipoteze permit acest lucru.

Din punct de vedere al teoriei legăturii ionice, *valența principală* se măsoară prin numărul electronilor cedați sau primiți de atomul neutru respectiv, în procesul de formare a ionului. Ionii care au luat naștere, manifestă la rîndul lor, afinitatea chimică, datorită cîmpului de forțe pe care îl posedă; *valența secundară* este tocmai rezultatul acțiunii cîmpurilor ionice.

Din punct de vedere al teoriei legăturii covalente, *valența principală* se măsoară prin numărul electronilor folosiți de atomul respectiv pentru formarea perechilor de electroni de legătură. Valența secundară se reduce la completarea orbitalilor vacanți și accesibili din punct de vedere energetic, ai atomului (sau ionului) generator de complex cu perechi de electroni provenind de la liganzii neutri sau încărcați cu sarcini electrice.

Chiar de la început, teoria legăturii ionice a primit o tratare matematică; de aceea mult timp s-a dat preferință reprezentărilor electrostatice. În ceea ce privește legătura covalentă, la început sensul ei fizic a fost prea puțin înțeles. Conform teoriei lui S i d g w i c k, configurațiile electronice analoge cu configurațiile atomilor gazelor inerte, posedă o deosebită stabilitate, de aici tendința de a se forma astfel de configurații. În deceniul III și IV al secolului nostru, s-a stabilit că particulele au un caracter dualist, întrunind în același timp în comportarea lor proprietăți de particulă și de undă. Știința nou creată — mecanica ondulatorie — descrie interacțiunea electronilor pe cale ondulatorie. Teoria legăturii covalente începe acum să concureze cu succes teoria ionică.

În realitate, legăturile pur ionice sau pur covalente constituie numai cazuri ideale, cazuri limită. Fiecare legătură chimică reală, conține de fapt atît elemente de legătură ionică, cît și elemente de legătură covalentă. În unele cazuri predomină tipul ionic, în altele tipul covalent. În anumite cazuri apropiate de cazurile limită, unul din aceste tipuri poate fi neglijat.

Este interesant de urmărit modul cum W. K o s s e l (1888—1956) a explicat formarea combinațiilor complexe confirmînd în întregime concepțiile lui A. W e r n e r. De exemplu, după W. K o s s e l (1916), în molecula de NH_3, atomul de azot încărcat de trei ori negativ (N^{3-}) este înconjurat de trei ioni de H^+, potrivit schemei (a) (fig. 52).

Acțiunea de atragere a N^{3-} este mai mare decît acțiunea de respingere a ionilor H^+ deja prezenți, și N poate să atragă al patrulea ion H^+. Se for-

mează astfel o grupă de atomi, care conține o sarcină pozitivă în exces, reprezentînd un complex (b), ionul de ammoniu NH_4^+. Deoarece acest ion complex adiționează în sfera exterioară un ion negativ, de exemplu, un ion de Cl^-, rezultă sarea de ammoniu $[NH_4]Cl$. Faptul că această sare de amoniu, în soluție apoasă se desface între ionul de NH_4^+ și ionul Cl^- și nu între ionul de N^{3-} și un ion de H^+, se explică prin sarcina mare și volumul atomic mic al N^{3-}, care atrage puternic cei patru ioni pozitivi de H^+, însă respinge ionul negativ de Cl^-. Ca urmare a respingerii reciproce a celor $4H^+$, respectiv a substituenților lor, la sărurile de ammoniu predomină în general configurația tetraedrică.

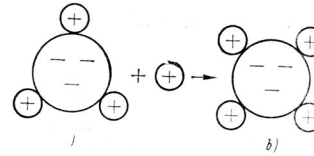


Fig. 52. Schema moleculei de NH_3 și formarea ionului NH_4^+.

Formarea clorurilor duble se poate explica în mod cu totul analog. Să luăm ca exemplu $K[AuCl_4]$. Ionul de Au^{3+}, central în clorura de aur, datorită sarcinii sale pozitive puternice, leagă încă un ion de Cl^-, învingînd acțiunea de respingere a celor trei ioni de Cl^- deja prezenți. Se formează ionul complex $[AuCl_4]^-$ care, prin atragerea unui ion de K^+ în sfera exterioară, trece în clorura dublă $K[AuCl_4]$ (fig. 53).

Construirea combinațiilor moleculare mai complicate, cum ar fi amoniacații sau hidrații metalici, acum este ușor de înțeles. În clorura de hexamminocobalt (III), $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, atomul central de Co este încărcat de trei ori pozitiv și înconjurat de 6 atomi de N încărcați de trei ori negativ, care de partea lor atrag cîte trei ioni de H^+. În sfera exterioară se găsesc încă trei ioni de Cl^- negativi. Tot așa, în clorura hexacvocromică $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, atomul de crom central, Cr^{3+}, este înconjurat de 6 O^{2-}, care leagă la rîndul lor cîte $2H^+$, iar în sfera a treia (exterioară) încă $3Cl^-$, ș.a.m.d. (fig. 54).

Este evident că, legătura ionilor negativi N^{3-} și O^{2-}, respectiv a liganzilor NH_3 și H_2O, va fi cu atît mai puternică la un ion central metalic pozitiv,

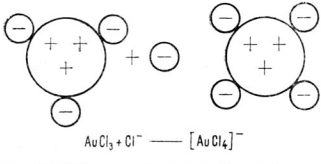


Fig. 53. Schema moleculei $AuCl_3$ și formarea ionului $(AuCl_4)^-$.

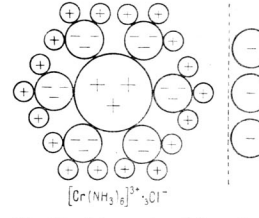


Fig. 54. Schema formării moleculei $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (după Kossel).

cu cît sarcina lui va fi mai mare și cu cît raza lui va fi mai mică. Aceasta este într-adevăr valabil pentru atomii metalici din seriile tranziționale, care au tendința mare de a forma combinații complexe.

Kossel atrage atenția că, la combinațiile heteropolare forțele de valență nu emană de la atomi ci de la ioni și, logic, n-ar mai trebui să se vorbească de valența atomilor, ci numai de cea a ionilor. Valența ionilor este valoarea numerică redată prin numărul excedentar al sarcinilor pozitive, respectiv negative, a ionului considerat. De aici rezultă că, atunci cînd un ion cu exces de *n* sarcini pozitive (negative) adiționează *n* ioni cu cîte o singură sarcină negativă (pozitivă), rezultă o moleculă electroneutrală.

Dintre noțiunile principale ale teoriei coordinației clasice, noțiunea de forță de valență secundară pierde din însemnătatea ei proprie și dispare orice deosebire dintre forțele de valență principală și secundară. Astfel, în ionul complex NH_4^+, legătura celui de al patrulea ion de H^+ la atomul central de azot nu se deosebește cu nimic de legătura primilor 3 ioni de H^+; tot așa, legătura celui de al patrulea ion de Cl^-, în complexul $[AuCl_4]^-$, este identic cu legătura celorlalți trei ioni de clor. Mai departe, cei trei atomi de clor ionizabili din $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, aparțin atomului de cobalt, însă sînt separați de acesta prin cele șase molecule de NH_3 intercalate, de aceea sînt mai slab legați (legătură indirectă). Kossel explică această legătură mai slabă prin aceea că ionii de Cl^- ce se găsesc în a treia sferă, cea mai exterioară, sînt legați de ionii H^+ din moleculele de NH_3 ce se găsesc în apropierea lor; dar tăria acestei legături suferă natural o influență prin acțiunea respingătoare a ionilor N^{3-} și acțiunea atrăgătoare a ionului Co^{3+}, a cărei valoare nu se poate neglija. De aici rezultă că și noțiunea legăturii indirecte devine de prisos. Totul se explică prin forțele electrostatice.

De însemnătate fundamentală rămîne totuși, ca și mai înainte, *noțiunea numărului de coordinație*, care arată cîți ioni (mono- sau poliîncărcați) sau molecule polare pot să se lege în genere de ionul central, indiferent dacă se formează un complex electroneutral sau un cation, respectiv un anion complex. Astfel, în $K[AuCl_4]$ numărul de coordinație al atomului central este patru, în timp ce valența sa este trei. Tot așa, în complexul $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ionul de N^{3-} are număr de valență 3— și număr de coordinație 4, iar ionul Co^{3+} are număr de valență 3+ și număr de coordinație 6. Deci, dacă la o combinație heteropolară de ordin superior se cunoaște numărul ionilor elementari cu sarcinile respective (pozitive sau negative), precum și numărul lor de coordinație, atunci există toate datele necesare pentru a schița structura combinației respective.

Prin urmare, Kossel a abordat problema fenomenului de formare a combinațiilor complexe, pornind de la concepția heteropolară a structurii complecșilor. Datorită cîmpului electric al ionilor, ei trebuie să tragă ionii de sarcină opusă și să respingă ionii cu sarcină identică. S-a demonstrat că prin interacțiunea ionilor cu sarcini contrare, sistemele cele mai stabile nu rezultă de obicei în cazurile în care ionul cu *n* sarcini pozitive adiționează *n* anioni monovalenți. Fenomenul de coordinație a primit astfel o bază energetică. Calculele care au dus la aceste concluzii se sprijină pe ipoteza că ionii

sînt sfere solide, incompresibile și de aceleași dimensiuni, care interacționează conform legii lui Coulomb. Dar nu molecula neutră este sistemul cel mai stabil, cum s-ar părea, ci ionii complecși care pot rezulta din această moleculă.

Datele numerice obținute prin calcule concordă în general cu cele experimentale, dar ele se referă la complecși de tipul sărurilor duble. Kossel a încercat să extindă aceste calcule și în domeniul amoniacaților și hidraților, considerînd moleculele H_2O și NH_3 ca fiind heteropolare, ipoteză care nu a fost confirmată. A. Magnus aplicînd calculul electrostatic la combinațiile care fac parte din categoria amoniacaților și hidraților, ține seama de caracterul polar al moleculelor de NH_3 și H_2O. Principial, calculele lui Magnus nu se deosebesc de cele ale lui Kossel. Magnus ia în considerare interacțiunea ionului central cu dipolii coordinați și respingerea reciprocă a dipolilor. Datorită valorii mici de respingere reciprocă a dipolilor, s-a putut explica teoretic faptul că același ion central prezintă adesea numere de coordinație mai mari în complecșii de tipul amoniacaților și hidraților, decît în complecșii de tipul sărurilor duble. De exemplu: $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ față de $Me_2^I[ZnCl_4]$.

În efectuarea calculelor după Kossel, s-a presupus că toți ionii au aceleași raze. Această ipoteză s-a făcut pentru simplificarea calculelor și datorită necunoașterii în acel timp a valorilor numerice ale razelor ionice. Ulterior situația s-a schimbat datorită determinărilor röntgenografice efectuate de Goldschmidt și a calculelor lui Pauling. Luînd în considerare valoarea diferită a razelor ionice, se explică neconcordanțele unor date experimentale față de cele calculate. Astfel, de exemplu, în cazul Si numărul de coordinație este 6, și se cunosc într-adevăr complecși care conțin ionul $[SiF_6]^{2-}$, dar nu se cunosc ionii $[SiCl_6]^{2-}$, $[SiBr_6]^{2-}$ și $[SiJ_6]^{2-}$. Existența acestor ultimi ioni complecși nu este posibilă, deoarece raportul dintre valoarea razei cationului și valoarea razei anionului este mai mic decît așa-numitul raport critic; condiția pentru obținerea celei mai compacte aranjări nu se mai respectă în aceste cazuri. În concluzie, numărul de coordinație este determinat atît de factori energetici cît și de factori sterici.

Lucrările lui Kossel și Magnus au dezvăluit în mare măsură sensul fizic al numărului de coordinație, dar nu au putut să explice deloc particularitățile specifice diferiților ioni, care au sarcini și raze identice. Nu a putut să explice, de exemplu, faptul că metalele tranziționale sînt generatori de complecși mult mai tipici decît metalele din subgrupele principale. Această deficiență a fost o consecință a premizei, pe baza căreia ionii erau considerați ca fiind sfere rigide, incompresibile. Pentru studierea mai aprofundată a fenomenului de formare a combinațiilor complexe, era necesară și examinarea particularităților învelișurilor electronice ale fiecărui ion, precum și observarea schimbărilor suferite de ionii și moleculele diplare în procesul lor de interacțiune. Acest lucru a făcut necesară aplicarea în chimia combinațiilor complexe a reprezentărilor prin polarizare la început, iar apoi, a reprezentărilor de mecanică ondulatorie.

9.2. REPREZENTĂRI PRIN POLARIZARE

Elaborarea reprezentărilor prin polarizare sînt legate de lucrările școlii lui K. Fajans. În chimia combinațiilor complexe aceste reprezentări au fost aplicate de van Arckel și apoi dezvoltate în special de B. V. Nekrasov. Potrivit reprezentărilor prin polarizare, la formarea combinațiilor complexe trebuie să se ia în considerare nu numai interacțiunea coulombiană, ci și interacțiunea datorită dipolmomentului propriu sau dipolmomentului indus al particulelor. Energia de polarizare reciprocă a părților componente ce se găsesc în interacțiune se adaugă totdeauna la energia coulombiană, astfel că polarizarea întărește legătura coordinativă. Deoarece energia de polarizare întărește legătura coordinativă, este evident că cei mai tipici generatori de complecși sînt ionii care posedă proprietăți de polarizare cît mai pronunțate, atît în sens activ, adică în sensul capacității lor de a polariza ionii și moleculele care ajung în sfera lor de acțiune, cît și în sens pasiv, adică în privința capacității de a fi polarizați la rîndul lor, sub acțiunea cîmpului altor ioni.

Polarizabilitatea ionului este cu atît mai mare cu cît învelișul electronic este atras mai slab de nucleul atomic, în consecință polarizabilitatea anionilor este mai mare decît polarizabilitatea cationilor. Acțiunea polarizantă a unui ion este determinată de intensitatea cîmpului acestuia. Pentru ionii cu înveliș electronic de tipul gazelor rare, intensitatea cîmpului ionic poate fi caracterizată, în primă aproximație, prin sarcina ionului împărțită la pătratul razei sale. Acțiunea polarizantă cea mai puternică o au deci cationii cu sarcină mare și dimensiuni mici. La ionii ce nu au înveliș de tipul gazelor rare, acțiunea polarizantă nu poate fi exprimată prin raportul dintre sarcina ionului și pătratul razei sale. Ionii cu înveliș electronic de 8 electroni se deformează greu, deci se polarizează puțin. Ionii cu 18 electroni exteriori sau incomplet, sînt mult mai ușor deformați și penetrați. Prin analiza a numeroase fapte s-a ajuns la concluzia că, tocmai la acești ioni acțiunea de polarizare este foarte mare și deci ionii metalelor tranziționale sînt generatori de complecși mai tipici decît metalele din subgrupele principale. Prin urmare, luînd în considerare fenomenul de polarizare, devine explicabilă diferența ce se observă în capacitatea de a forma complecși a ionilor cu structuri electronice diferite, cum sînt ionii elementelor din subgrupa principală și secundară a aceleiași grupe din sistemul periodic, fapt care nu reiese din reprezentările electrostatice inițiale.

Ionii cu înveliș electronic de tip gaz rar, deci cu acțiune polarizantă mică, coordinează de preferință molecule de apă, formînd hidrați stabili, deoarece molecula de H_2O are dipol mare, iar contribuția dipolului indus este mică.

Ionii elementelor cu 18 electroni sau incomplet, cu acțiune polarizantă mare, coordinează de preferință molecule de amoniac, cu un moment electric (1,48 D) mai mic decît al apei (1,84 D), iar ammoniacații și amminele complexe formate sînt mai stabile.

Totodată ionii elementelor cu înveliş exterior de tip gaz rar sînt greu deformabili, în timp ce ionii cu înveliş exterior de tip 18 electroni sau incomplet sînt mult mai polarizabili şi mai uşor deformabili.

Ţinînd seama de polarizabilitatea ionilor, s-a putut da una din explicaţiile plauzibile pentru *efectul trans*. Astfel, *A. A.* Grinberg consideră că deplasarea centrului de greutate al sarcinilor pozitive şi negative, din ionul complex, se datoreşte *polarizabilităţii diferite* a grupărilor coordinate. De exemplu, ionul complex $[PtCl_4]^{2-}$ este perfect simetric, deoarece centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu cel al sarcinilor negative. Prin înlocuirea unui Cl^- cu J^- sau Br^-, care au polarizabilitate mai mare, centrul de greutate al sarcinilor negative se deplasează spre direcţia ligandului din *trans*, faţă de ionul introdus, şi legătura ligantului din *trans* slăbeşte. După B. V. Nekrasov, în complexul $[PtCl_4]^{2-}$, ionul central Pt^{2+} induce un dipol în fiecare ion Cl^- şi fiecare Cl^- induce un dipol în ionul Pt^{2+}. Structura fiind perfect simetrică, dipolii induşi în Pt^{2+} se compensează reciproc şi *în ionul central* (fig. 55,*a*), *nu există dipol*.

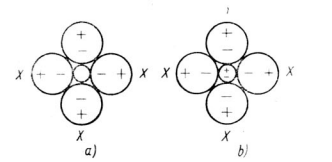


Fig. 55. Polarizabilitatea grupărilor coordinate (după Necrasov).

Cînd în loc de Cl^- se substituie un alt ion sau moleculă cu polarizabilitate mai mare, *în ionul central* (fig. 55, *b*) *apare un dipol indus*, datorită noului substituent, care nu va mai fi compensat de către ligandul din trans şi legătura acestuia cu ionul central devine mai slabă, se labilizează.

Efectul în tras este cu atît mai puternic, cu cît atomul central este mai uşor deformabil. De exemplu, influenţa în trans creşte în sensul Cr şi Fe< <Co < Pt, ca ioni centrali.

9.3. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA LEGĂTURII COVALENTE

Teoria electronică a valenţei enunţată de J. Lewis (1916), interpretată şi extinsă pentru unele sisteme de către I. Langmuir (1919) şi alţii, a fost folosită şi pentru exprimarea concepţiilor lui A. Werner asupra valenţei în termeni electronici. Ipoteza lui Lewis după care legătura homeopolară se realizează prin intermediul unei perechi de electroni, poate fi utilizată pentru explicarea mecanismului formării combinaţiilor complexe.

După T. M. Lowri (1923) şi N. V. Sidgwick (1927) valenţele primare ale lui Werner au fost interpretate ca provenind din electrovalenţă sau de la un transfer de electroni, iar valenţele secundare au fost considerate că provin din covalenţe sau perechi de electroni. De asemenea,

ei considerau că o valență primară poate să fie sau să nu fie ionică. N. V. Sidgwick introduce *legătura de coordinație* pentru cazul în care ambii electroni în perechea formată aparține aceluiași atom. Arătînd că toate moleculele și ionii care pot să se atașeze la ionii metalici au cel puțin o pereche de electroni neparticipanți, el consideră că această pereche liberă este parțial donată ionului metalic la formarea legăturii. Legătura astfel formată numită *legătură dativă* sau *legătură semipolară* se reprezintă cu o săgeată plecînd de la ligand spre metal: M←L, în care L este grupa donoare de electroni, iar M este acceptorul.

Sidgwick consideră de asemenea că, ionii metalici tind să accepte atîtea perechi de electroni de la donori pînă cînd ei își formează un număr total de electroni, numit *număr atomic efectiv N.A.E.*, egal cu numărul electronilor pe care îl posedă atomul gazului rar următor în perioadă. De exemplu, pentru:

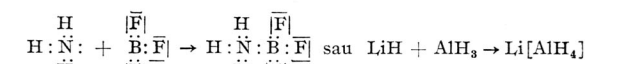
		N.At.Ef.
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} \rightarrow 24 + 12 = 36$	$(_{36}Kr)$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} \rightarrow 24 + 12 = 36$	$(_{36}Kr)$
$[PtCl_6]^{2-}$	$Pt^{4+} \rightarrow 74 + 12 = 86$	$(_{86}Rn)$
$[CdCl_4]^{2-}$	$Cd^{2+} \rightarrow 46 + 8 = 54$	$(_{54}Xe)$
$[HgJ_4]^{2-}$	$Hg^{2+} \rightarrow 78 + 8 = 86$	$(_{86}Rn)$

Prin urmare această regulă a N.A.E. egal cu al gazului rar următor este urmată de o serie de complecși stabili, bine cunoscuți. Există totuși și un număr mare de excepții. De exemplu, toți ionii metalici care pot da complecși în mai multe trepte de valență sau pot da complecși cu numere de coordinație diferite, depinzînd de natura ligandului, se abat de la regulă, astfel:

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$Co^{2+} \rightarrow 25 + 12 = 37$	$(_{36}Kr)$	sînt nestabili
$[Co(CN)_6]^{4-}$	$Co^{2+} \rightarrow 25 + 12 = 37$	$(_{36}Kr)$	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} \rightarrow 23 + 12 = 35$	$(_{36}Kr)$	stabil
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} \rightarrow 27 + 8 = 35$	$(_{36}Kr)$	destul de stabil
$[AuCl_4]^-$	$Au^{3+} \rightarrow 76 + 8 = 84$	$(_{86}Rn)$	stabil

și alți complecși tetracoordinați, plan-patratici, de la Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III) sînt stabili, fără a avea N.A.E. conform regulei lui Sidgwick. Prin urmare, realizarea unui înveliș electronic de gaz rar nu este un factor hotărîtor pentru structura și stabilitatea complecșilor. Totuși conceptul lui Sidgwick *a numărului atomic efectiv* are o semnificație mai adîncă. De exemplu, toți carbonilii metalici cunoscuți, mulți din derivații lor și compuși asemănători, se supun acestei reguli, cu excepția $V(CO)_6$.

Conceptul de legătură coordinativă între doi atomi este satisfăcător pentru a explica formarea și stabilitatea ionului de amoniu $[NH_4]^+$ sau a unor compuși de adiție cum sînt:



și alți produși acizi-baze Lewis, cu lacune de electroni. Simplicitatea conceptului și modelului lui Sidgwick ridică problema serioasă privind acumularea unei sarcini negative foarte mari pe metal (de exemplu, în cazul unui ion hexacoordinat se atașază la el 6 perechi de electroni). În consecință, era necesar să se aducă îmbunătățiri acestei teorii.

După mecanica ondulatorie fenomenul coordinației este considerat ca o interacțiune între perechea de electroni a ligandului și învelișul electronic al ionului central, incluzînd și interacțiunea electronilor cu nucleele respective.

Mecanica ondulatorie a fundamentat teoretic că legătura homeopolară (covalentă) se realizează prin formarea unei perechi de electroni. Această cuplare a electronilor se realizează prin compensarea spinilor lor de sens contrar. Totodată se ține seama de orbitalii vacanți sau parțial ocupați la atomul central și de modul cum aceștia se întrepătrund cu orbitalii liganzilor spre a forma legăturile coordinative. Acestea sînt legături dirijate în spațiu și se pot prevedea configurațiile sterice ale complecșilor.

Astăzi se cunosc aproximativ trei sau patru procedee teoretice care încearcă să explice legăturile în combinațiile complexe, teorii care se aseamănă mai mult sau mai puțin între ele.

Aceste teorii moderne sînt: 1) teoria legăturii de valență; 2) teoria cîmpului cristalin; 3) teoria cîmpului liganzilor; 4) teoria orbitalilor moleculari.

Între acestea, teoria cîmpului cristalin este o modificare a teoriei electrostatice, iar teoria cîmpului liganzilor constituie o completare a teoriei cîmpului cristalin. Aceste teorii n-au fost emise special pentru explicarea legăturilor în combinațiile complexe, dar cu ajutorul lor s-au lămurit multe aspecte în diferite clase de complecși. Dintre aceste teorii cea mai simplă este *teoria legăturii de valență*.

Mai înainte de a trece la prezentarea succintă a teoriilor moderne asupra legăturilor chimice în complecși, reamintim că în absența unui cîmp electric sau magnetic, cei trei orbitali p (p_x, p_y, p_z) ai unui nivel cuantic principal dat, sînt egali ca energie, așa cum sînt și cei 5 orbitali d (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).

În fiecare orbital atomic sînt repartizați cîte doi electroni, care se aranjează cu spinii opuși. Dar dacă este posibil, cînd există orbitali liberi, ei tind să ocupe orbitali diferiți cu energii asemănătoare sau puțin diferite. În acest caz spinii se orientează paralel (în aceeași direcție), după cum cere regula lui Hund.

9. 4. TEORIA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

Dezvoltată de către Linus Pauling (1931), această teorie constă în aplicarea mecanicii cuantice pentru interpretarea ideilor lui Lewis, Langmuir și Sidgwick asupra legăturii coordinative. Această teorie a dat o serie de explicații privind stereochimia, proprietățile magnetice etc., ținînd seamă de structura electronică a ionului metalic central și luînd în considerare numai orbitalii exteriori ai acestuia. După Pauling rezultă că:

— Atomul metalului central trebuie să aibă liberi un număr de orbitali echivalenți, egal cu numărul său de coordinație, pentru a putea forma legături covalente cu orbitalii liganzilor.

— O legătură covalentă se formează prin suprapunerea unui orbital vacant la ionul central și un orbital ocupat de la grupa donoare, de la ligand. Ligandul trebuie să fie deci o specie chimică care conține cel puțin o pereche de electroni neparticipantă.

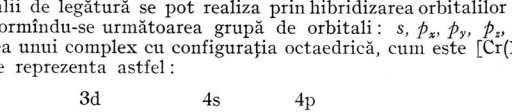
Prin urmare, legătura coordinativă apare ca o legătură covalentă, rezultată prin suprapunerea corespunzătoare a doi orbitali. Totuși, acest fel de legătură posedă o cantitate mare de polaritate datorită modului cum se formează.

— Pe lîngă legături σ, există posibilitatea să se formeze și legături π, cu condiția ca electronii *d* accesibili de la metal să se afle situați într-un orbital care poate să se suprapună cu un orbital vacant de pe atomul donor. Această legătură (π) va schimba distribuția sarcinii atît pe metal cît și pe ligand, în așa fel încît să consolideze legătura σ.

Cînd suprafețele de sarcini se suprapun cît mai mult rezultă cea mai puternică legătură covalentă.

Pentru a se realiza această condiție, trebuie ca orbitalii atomici originali să se hibrideze, adică să formeze *o nouă formație de orbitali de legătură* echivalenți, avînd proprietăți direcționale definite, Orbitalii de legătură, numiți *orbitali hibrizi, au aceeași energie* și se întrepătrund pe o întindere mai mare cu orbitali de la alți atomi, formînd legături mai stabile.

Orbitalii de legătură se pot realiza prin hibridizarea orbitalilor atomici *s*, *p* și *d*, formîndu-se următoarea grupă de orbitali: s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}. Formarea unui complex cu configurația octaedrică, cum este $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, se poate reprezenta astfel:

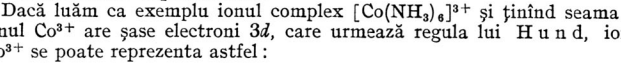


În mod calitativ, această reprezentare arată că ordinea energiilor orbitalilor stratului de valență este $3d < 4s < 4p$, ceea ce corespunde cu realitatea. Aceeași diagramă arată că s-a format o serie de orbitali hibrizi d^2sp^3

de energie echivalentă și că acești orbitali sînt ocupați cu perechi de electroni donați de la cei șase liganzi ($6NH_3$).

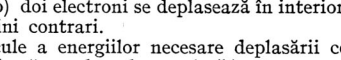
Se mai arată că trei dintre orbitalii metalului sînt ocupați cu cîte un electron $3d$, ceea ce este în concordanță cu prima regulă a lui H u n d (numărul maxim de spini neîmperechiați). Prin aceasta se prevede *paramagnetismul* substanței, datorat celor trei electroni celibatari, în perfectă concordanță cu determinările experimentale.

Dacă luăm ca exemplu ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ și ținînd seama că ionul Co^{3+} are șase electroni $3d$, care urmează regula lui H u n d, ionul Co^{3+} se poate reprezenta astfel:



Pentru formarea complexului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este necesară hibridizarea d^2sp^3, dar care nu poate fi realizată pînă cînd doi orbitali d nu sînt goliți. Această golire se poate efectua în două moduri: a) doi electroni d să se deplaseze în $4d$ sau chiar $5s$; b) doi electroni se deplasează în interiorul substratului d, prin cuplare de spini contrari.

Prin diferite calcule a energiilor necesare deplasării celor doi electroni s-a ajuns la concluzia că cea de a doua cale (b) este cea mai preferată. Deci diagrama acestui complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ va fi:



Astfel se scoate în evidență și faptul că ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ nu are electroni celibatari și deci va fi diamagnetic, ceea ce corespunde realității. De fapt toți complecșii Co(III) trebuie să fie diamagnetici. Există totuși o excepție, ionul $[CoF_6]^{3-}$, despre care vom vorbi mai departe.

În tabela 42 sînt date cîteva exemple de distribuire a electronilor în complecșii cu hibridizările cele mai des întîlnite și valorile momentului magnetic calculat și găsit.

După cum se vede, în exemplele date, concordanța dintre valorile găsite pentru *momentele magnetice* și cele calculate este destul de bună, ținînd seama că pentru calculare s-a folosit formula de spin

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}.$$

Numărul de coordinație și hibridizările corespunzătoare duc la anumită configurație spațială a complexului (tabela 43).

Orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} sînt direcționați față de liganzi într-un complex octaedric și sînt utilizați la formarea legăturilor hibride d^2sp^3. Legăturile hibride dsp^2, în configurație plan-pătrată, utilizează numai orbitalul $d_{x^2-y^2}$.

Elementele din prima perioadă a sistemului lui M e n d e l e e v, în special H, poate forma legături prin intermediul electronului $1s$. La elementele

Tabela 42

Distribuirea electronilor, hibridizările și momentele magnetice

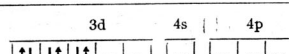
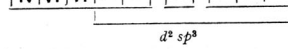
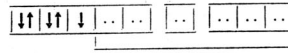
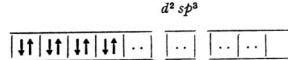
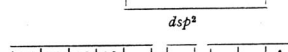
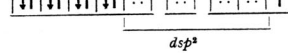
Ionul complex	Distribuirea electronilor	Moment magnetic	
		calculat	experimental
$[Coen_3]^{3+}$		0	0
$[Mn(CN)_6]^{3-}$		1,73	1,80
$[Ni(CN)_4]^{2-}$		0	0
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$		1,73	1,89
$[Ni(Et_3P)_2(NO_2)_2]^0$		2,83	3,05
$[MnCl_4]^{1-}$		5,92	5,95

Tabela 43

Orbitalii hibrizi și configurația spațială

Nr. de coordin.	Orbitalii hibrizi	Configurație spațială
2	sp	lineară
3	sp^2	triunghiulară
4	sp^3	tetraedrică
4	dsp^2	plan-patrată
5	dsp^3; d^2sp	bipiramidă trigonală
5	d^3sp^2; d^4s	piramidă patrată
6	sp^3d^2; d^2sp^3	octaedrică

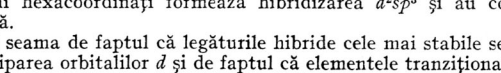
din perioada a doua și a treia, la formarea legăturilor participă electronii $2s$ și $2p$ respectiv $3s$ și $3p$. Combinațiile elementelor cu un orbital p vacant și hibridizare sp^2, de exemplu, BF_3 sau AlH_3, prin adiția unor liganzi, cum sînt ionii F^- sau H^-, formează ionii complecși $[BF_4]^-$ și $[AlH_4]^-$, cu hibridizare sp^3, deci configurație tetraedrică.

Elementele din *grupele principale* ale perioadelor 3 ... 5, utilizează orbitalii s și p pentru formarea combinațiilor normale, dar sînt capabile să formeze și complecși, de exemplu $[SiF_6]^{2-}$ sau $[PCl_6]^-$, în care sînt implicați și orbitalii d din același strat cu s și p, realizînd hibridizarea sp^3d^2, căreia îi corespunde o configurație octaedrică.

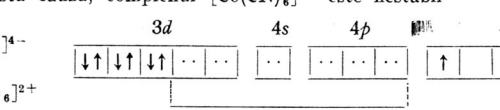
În cazul metalelor tranziționale, situația este puțin diferită. Acestea posedă orbitalii $3d$, $4d$ sau $5d$ incomplet ocupați cu electroni și pot forma orbitali hibrizi împreună cu orbitalii s și p ai stratului imediat superior. Aceasta se datorește faptului că nivelul energetic al orbitalilor d nu diferă decît puțin de nivelul orbitalilor s și p al stratului imediat superior. În general complecșii hexacoordinați formează hibridizarea d^2sp^3 și au configurație octaedrică.

Ținînd seama de faptul că legăturile hibride cele mai stabile se formează cu participarea orbitalilor d și de faptul că elementele tranziționale au orbitali d, incomplet ocupați, se poate trage concluzia că elementele tranziționale sînt cei mai tipici generatori de complecși.

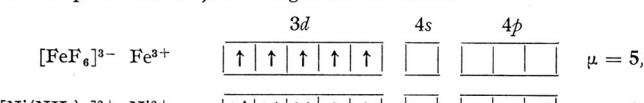
La ionii care posedă mai puțin decît 6 electroni în orbitalii d, aceștia rămîn și la formarea complecșilor, incomplet ocupați cu electroni. De exemplu: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, plecînd de la ionul Fe^{3+}:



Complexul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este paramagnetic ($\mu \simeq 1{,}73$ MB) corespunzînd unui electron necuplat) și deși aici N.A.E. = 35, deci diferit de N.A.E. al gazului rar următor ($_{36}Kr$), totuși complexul este foarte stabil datorită legăturilor hibride formate, $3d^24s4p^3$, foarte stabile și datorită rămînerii electronului necuplat pe un nivel energetic inferior, $3d$. Alți ioni, cum este $[Co(CN)_6]^{4-}$ cu N.A.E. = 37, deci diferit de numărul atomic al gazului rar următor ($_{36}Kr$), în urma formării legăturii hibride stabile $3d^24s4p^3$, are loc „îndepărtarea" unui electron către un nivel energetic superior, $4d$, ceea ce are ca urmare faptul că acest electron va putea fi *ușor scindat* și, din această cauză, complexul $[Co(CN)_6]^{4-}$ este nestabil



Se întîmpină dificultăți de reprezentare sau de înțelegere a formării complecșilor, atunci cînd numărul orbitalilor necesari pentru a fi completați cu electronii de legătură este prea mic. Aceasta poate să rezulte prin ocuparea orbitalilor ionului metalic atît cu electroni perechi, cît și neperechi. De exemplu $[FeF_6]^{3-}$ are un moment magnetic corespunzînd la 5 electroni necuplați, iar ionii complecși $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Nien_3]^{2+}$, $[Ni(o\text{-}phen)_3]^{2+}$ etc., au cîte doi electroni necuplați ca și ionul Ni^{2+}. Prin urmare, în acești ioni complecși nu este posibilă hibridizarea $3d^2 4s 4p^3$, așa cum se poate deduce și din diagramele următoare:



Deoarece deplasarea electronilor celibatari din orbitalii $3d$ în orbitalii $4d$ este neacceptabilă din punct de vedere energetic, atunci s-a presupus că în acești complecși legăturile metal-ligand ar fi ionice și nu covalente ca în celelalte cazuri. Deci orbitalii $3d$ nu sînt perturbați, iar hibridizarea d^2sp^3 se formează folosind totuși orbitalii $4d$, numiți și orbitali „exteriori", adică sp^3d^2.

În literatură se menționează complecși cu „spin mare" și complecși cu „spin mic", în loc de „complecși cu orbitali exteriori" („complecși ionici") și respectiv „complecși cu orbitali interiori" („complecși covalenți").

Pe lîngă acestea, teoria legăturii de valență mai prezintă și alte lipsuri, de exemplu, faptul că se limitează la explicații calitative; nu poate să prezică energiile relative ale diferitelor legături; din punct de vedere magnetic nu poate prezice decît numărul electronilor neîmperechiați și o slabă corelație a acestora cu stereochimia. De exemplu, în cazul complecșilor de Ni(II) tetracoordinați, hibridizarea dsp^2 ar corespunde configurației plan-patrate și complecșii ar fi diamagnetici, iar hibridizarea sp^3 corespunde configurației tetraedrice și complecșii ar fi paramagnetici (cu 2 electroni celibatari).

O situație asemănătoare prezintă și complecșii de Cu(II) plan-patrați, la care se presupune că electronul neîmperechiat ocupă un orbital $4p$.

Deși teoria legăturii de valență, bazată pe un grup de reguli simple este considerată prea săracă pentru a lămuri o serie de alte probleme ce se pun la formarea complecșilor, totuși ea poate fi folosită cu destul succes de către chimiști.

9.5. TEORIA ELECTROSTATICĂ — TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN

Van Arkel, De Boer și Garrick au aplicat (1930) ecuațiile cunoscute ale energiei potențiale electrostaticii clasice la formarea legăturilor. Pentru aceasta era necesar să se cunoască sarcina și dimensiunile

ionului central, sarcina momentului dipol, polarizabilitatea și dimensiunile ligandului.

Dacă se acceptă un model pur electrostatic, atunci cînd liganzii sînt identici se pot prevedea configurații regulate pentru toate numerele de coordinare posibile. Astfel, pentru cele mai obișnuite numere de coordinare (2, 4 și 6), configurațiile vor fi cea liniară, tetraedrică și respectiv octaedrică. În aceste configurații, respingerea electrostatică între liganzi se reduce la minimum. Folosind aceste modele simple se pot calcula energiile de legătură pentru unii complecși, care concordă destul de bine cu datele experimentale.

Totuși s-au observat o serie de fenomene care nu pot fi explicate în cadrul modelului electrostatic simplu. De exemplu, nu poate fi justificată existența a numeroși complecși plan-pătrați cu ajutorul acestui model, care prevede numai configurația tetraedrică pentru complecșii tetracoordinați. De asemenea nu se poate explica stabilitatea complecșilor formați cu liganzii CO, PF_3 ș. a. aproape nepolari. Prin teoria electrostatică simplă nu se pot prevedea proprietățile magnetice, spectrele complecșilor, cinetica etc.

Teoria cîmpului cristalin consideră că acțiunea dintre atomul central și liganzii înconjurători este numai de natură electrostatică. În primă aproximație orbitalii ionului central sînt considerați ca separați de orbitalii liganzilor. În particular, teoria cîmpului cristalin se ocupă cu efectul diferitelor cîmpuri electrostatice posibile, care apar din diferențierea geometriei și intensității (tăriei) diverșilor liganzi și cu electronii care se mișcă în cei 5 orbitali $(n - 1)d$ ai metalelor de tranziție.

Să considerăm un ion metalic M^{m+} așezat în centrul unui octaedru, în vîrfurile căruia se află cîte un anion X^- (F^-, Cl^-, CN^-). Să presupunem că acest ion metalic are un singur electron d, de exemplu: Ti^{3+} sau V^{4+} (fig. 56).

În ionul liber, acest electron d are posibilitatea egală de a fi în oricare din cei 5 orbitali d, care sînt echivalenți. Energiile acestor orbitali însă se diferențiază atunci cînd li se impune un cîmp electrostatic, datorită prezenței liganzilor X^- și orbitalii d nu mai sînt echivalenți în totalitatea lor. Unii orbitali sînt situați în spațiu mai aproape de ionii negativi decît ceilalți. Tocmai orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ situați pe axele carteziene, au lobii mai aproape de liganzii X^-. În timp ce lobii orbitalilor d_{xy}, d_{yz} și d_{zx} se proiectează între atomii liganzilor. În aceste condiții, evident că electronul d va prefera să ocupe un orbital în care el poate fi cît mai departe posibil de sarcinile negative ale liganzilor.

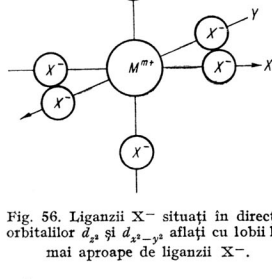


Fig. 56. Liganzii X^- situați în direcția orbitalilor d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ aflați cu lobii lor mai aproape de liganzii X^-.

Fiecare din cei trei orbitali d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} este egal de favorabil pentru electronul d; acești trei orbitali au un mediu înconjurător complet echivalent, în complexul octaedric. Ceilalți doi orbitali d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$, relativ nefavorabili pentru electronul d, sînt de asemenea echivalenți.

În aranjamentul octaedric al celor 6 ioni X^-, ionul metalic din centrul octaedrului are acum două feluri de orbitali d: trei de un fel (d_{xy}, d_{yz} d_{xz}), echivalenți între ei, care se notează convențional cu t_{2g} și doi de altfel ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), de asemenea echivalenți între ei, care se notează cu e_g. Orbitalii tripletului (t_{2g}) corespund unei densități electronice mai mici între liniile care unesc ionul cu vecinii săi coordinați (ioni sau molecule); orbitalii dubletului (e_g) au o densitate ridicată de-a lungul acestor linii; aceasta din urmă conduce astfel la o repulsie prin sarcinile negative ale liganzilor anionici sau ai polilor negativi ai dipolilor particulei coordinate (molecule dipolare: NH_3, H_2O etc.).

Orbitalii e_g au energie mai mare decît orbitalii t_{2g}. Diferența de energie dintre orbitalii e_g și t_{2g} se notează cu Δ_0 (0 — pentru configurație octaedrică) și se poate reprezenta prin diagrama (fig. 57, *a*).

După cum se vede în diagramă, nivelele e_g se află cu $\frac{3}{5}\Delta_0$ deasupra, iar nivelele t_{2g} se află cu $\frac{2}{5}\Delta_0$ sub energia inițială a orbitalilor d nemodificați și electronii din orbitalii e_g au acum energie mai mare decît electronii din orbitalii t_{2g}. Prin urmare, creșterea energiei orbitalilor e_g trebuie să fie egală cu scăderea energiei orbitalilor t_{2g}, în raportul arătat $\frac{3}{5} : \frac{2}{5}$.

Acest model de scindare în care suma algebrică a tuturor schimbărilor de energie, ale tuturor orbitalilor este *zero*, se zice că „păstrează centrul de greutate" al seriei de nivele. Această regulă „a centrului de greutate" este destul de generală pentru oricare tip de scindare, dacă forțele sînt pur electrostatice.

Printr-un raționament analog se poate arăta că și cîmpul electrostatic a patru sarcini, care înconjoară un ion în vîrfurile unui tetraedru, determină stratul d să se scindeze, așa cum se vede în figura 57, *b*. În acest caz, orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{zx} sînt mai puțin stabili decît orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}.

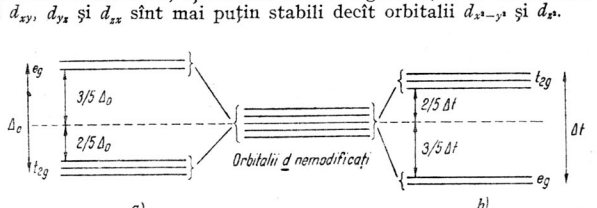


Fig. 57. Diagrama nivelelor de energie arătînd scindarea orbitalilor d prin cîmpuri cristaline electrostatice octaedrice *(a)* și tetraedrice *(b)*.

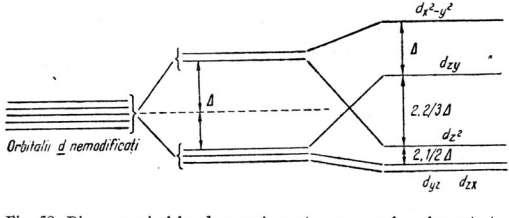


Fig. 58. Diagrama nivelelor de energie pentru un complex plan-patrat.

Într-o configurație plan-pătrată, în care ionul metalic ocupă centrul pătratului, orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este cel mai puțin stabil. Ceilalți orbitali se depărtează mai mult sau mai puțin de liganzi și ordinea celorlalți electroni depinde mult de detaliile secundare ale modelului ales. În acest caz diagrama s-ar putea reprezenta ca în figura 58. Pentru fiecare tip de complex (tetragonal, plan-pătrat etc.) se pot face calcule semicantitative din care se deduc diagramele nivelelor de energie corespunzătoare.

Sistemele cu mai mult decît un electron *d* se complică prin interacțiunea electronilor, totuși, se pot obține rezultate destul de satisfăcătoare. În special pentru complecșii octaedrici, dacă se ignorează interacțiunea electronilor.

Primii 1, 2 sau 3 electroni *d* ocupă nivelele tripletului (t_{2g}) cu spinii paraleli. Cînd electronii *d* sînt în număr de 4, 5, 6 sau 7, se consideră două posibilități. Dacă dedublarea este slabă, în cazul unui *cîmp puțin intens*, electronii se repartizează cît este posibil pe toate nivelele *t* și *e* cu spinii paraleli. În acest caz se spune că avem *complecși de spini ridicat*. Dacă *cîmpul este intens*, se completează mai întîi nivelele tripletului (t_{2g}) și apoi nivelele dubletului (e_g). În acest caz avem *complecși de spin slab*.

Pentru 8, 9 sau 10 electroni *d*, nu există nici o diferență. În ambele cîmpuri ei se distribuie la fel (v. tabelele 44 și 45).

Culoarea ionilor complecși se datorește în general tranziției electronilor de la nivelul triplet la dublet. Culoarea (spectrul) ca și momentele magnetice sînt probe experimentale asupra schimbului în nivele și a distribuției electronice care antrenează o schimbare în forța și tipul de legătură în complex.

Ionii $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sînt exemple de complecși de spin slab în cîmp intens, cu 6 respectiv 5 electroni în nivelul triplet, în concordanță cu momentele magnetice observate. Ionii $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ și $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ au 0, 1, respectiv 2 electroni în nivelele dublet.

Cîmp slab prezintă ionii $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (izoelectronici) hidratați, care sînt complecși de spin ridicat cu 5 electroni, aranjați cu spinii paraleli în cei 5 orbitali *d*.

Tabela 44

Aranjamentul electronilor *d* în complecșii octaedrici

Nr. electron. *n*		Cîmp slab: spin ridicat						Cîmp intens: spin slab						*n*
d	neîmperechiați	t_{2g}			e_g		Simbol	t_{2g}			e_g		Simbol	
1	1	↑					t_{2g}^1	↑					t_{2g}^1	1
2	2	↑	↑				t_{2g}^2	↑	↑				t_{2g}^2	2
3	3	↑	↑	↑			t_{2g}^3	↑	↑	↑			t_{2g}^3	3
4	4	↑	↑	↑	↑		$t_{2g}^3 e_g^1$	↓↑	↑	↑			t_{2g}^4	2
5	5	↑	↑	↑	↑	↑	$t_{2g}^3 e_g^2$	↓↑	↓↑	↑			t_{2g}^5	1
6	4	↓↑	↑	↑	↑	↑	$t_{2g}^4 e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑			t_{2g}^6	0
7	3	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	$t_{2g}^5 e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑	↑		$t_{2g}^6 e_g^1$	1
8	2	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	$t_{2g}^6 e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	$t_{2g}^6 e_g^2$	2
9	1	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	$t_{2g}^6 e_g^3$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	$t_{2g}^6 e_g^3$	1
10	0	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$t_{2g}^6 e_g^4$	↑↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

Tabela 45

Aranjamentul electronilor *d* în complecșii tetraedrici

Nr. electronilor		Cîmp slab: spin ridicat						Cîmp intens: spin slab						*n*
d	*n*	e_g		t_{2g}			Simbol	e_g		t_{2g}			Simbol	
1	1	↑					e_g^1	↑					e_g^1	1
2	2	↑	↑				e_g^2	↑	↑				e_g^2	2
3	3	↑	↑	↑			$e_g^2 t_{2g}^1$	↓↑	↑				e_g^3	1
4	4	↑	↑	↑	↑		$e_g^2 t_{2g}^2$	↓↑	↓↑				e_g^4	0
5	5	↑	↑	↑	↑	↑	$e_g^2 t_{2g}^3$	↓↑	↓↑	↑			$e_g^4 t_{2g}^1$	1
6	4	↓↑	↑	↑	↑	↑	$e_g^3 t_{2g}^3$	↓↑	↓↑	↑	↑		$e_g^4 t_{2g}^2$	2
7	3	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	$e_g^4 t_{2g}^3$	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	$e_g^4 t_{2g}^3$	3
8	2	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	$e_g^4 t_{2g}^4$	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	$e_g^4 t_{2g}^4$	2
9	1	↓↑	↓↑	↓↑	↓↓	↑	$e_g^4 t_{2g}^5$	↓↑	↓↓		↓↑	↓↑	$e_g^4 t_{2g}^5$	1
10	0	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$e_g^4 t_{2g}^6$	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	$e_g^4 t_{2g}^6$	0

Distincţia între complecşii de spin slab şi ridicat corespunde cu aceea dintre complecşii ionici şi covalenţi ai lui P a u l i n g, aşa cum s-a arătat la teoria legăturii de valenţă. Cele două distincţii se bazează pe criteriul magnetic.

Se admite atît în teoria cîmpului cristalin cît şi în cea a legăturii de valenţă, că nivelele dubletului (e_g) pot fi utilizate la formarea legăturilor d^2sp^3. În acelaşi timp, în teoria cîmpului cristalin, electronii se pot aranja pe orbitalii dubletului (antilianţi = de antilegătură) fără a avea o schimbare fundamentală în natura legăturilor. Pe nivelele dubletului sînt posibile legături ionice cu un electron.

În teoria legăturii de valenţă se face o diferenţă netă între legăturile ionice şi cele covalente. În teoria cîmpului cristalin din contră este posibilă o schimbare continuă cînd creşte importanţa legăturilor atomice prin micşorarea numărului electronilor în nivelele dublet.

Cu ajutorul teoriei cîmpului cristalin se poate interpreta sau prevedea la complecşi cel mai favorabil număr de coordinaţie, stereochimia complecşilor, posibilităţile reacţiilor de substituţie, proprietăţile magnetice detaliate, spectrele de absorbţie şi proprietăţile termodinamice.

Teoria cîmpului cristalin are posibilitate de generalizare mai mare în studiul complecşilor decît teoria legăturii de valenţă. Totuşi şi această teorie are limitele ei. De exemplu, teoria cîmpului cristalin nu poate să explice corect puterile relative ale liganzilor, nu dă suficiente informaţii privind starea de excitare în care se găseşte electronul sau în ceea ce priveşte transferul de sarcină; nu poate indica posibilitatea unei duble legături între ionul metalic şi liganzi, ceea ce este important pentru mulţi complecşi.

În concluzie, *teoria cîmpului cristalin* consideră legătura chimică în complecşi pur electrostatică. Cîmpurile electrostatice, dezvoltate de sarcinile electrice la distanţe interatomice, sînt foarte mari. Liganzii dirijaţi cu sarcinile lor negative (sau partea negativă a dipolului unei molecule) spre atomul central, produc în sistemul electronic al acestuia, perturbări care pot fi determinate prin calcul şi din care se pot trage concluzii asupra structurii şi stabilităţii complecşilor.

9.5.1. Efectul Jahn-Teller

În legătură cu stereochimia complecşilor, în 1937, J a h n şi T e l l e r dau o teoremă prin care se arată că, *oricare sistem molecular neliniar aflat într-o stare electronică degenerată, va fi nestabil şi va suferi diferite feluri de deformări care vor micşora simetria lui şi va scinda starea degenerată.* Simetria unei combinaţii complexe stă la baza metodelor teoretice utilizate pentru studierea acestui fel de combinaţii. În realitate există abateri de la simetria prevăzută teoretic pentru combinaţiile complexe, abateri care modifică stereochimia lor.

Pentru stabilirea în mod riguros a stereochimiei unei combinaţii complexe, nu este suficient să se cunoască configuraţia electronică a ionului metalic central, numărul de coordinaţie, natura cîmpului creat de liganzi (slab sau puternic), ci trebuie să se cunoască şi posibilitatea devierii — eventual mărimea sa — de la simetria dedusă teoretic pentru combinaţia studiată.

Devierea de la simetria prevăzută poate fi cauzată de diversitatea liganzilor din jurul ionului metalic central, datorită efectului de vecinătate chimică asupra dispoziției liganzilor în cristal sau datorită asimetriei cîmpului ionului central.

Asimetria cîmpului ionului central sau *asimetria internă* este numită *efect Jahn-Teller*, prin care se explică de ce unele combinații complexe nu au simetrie maximă posibilă, chiar dacă toți liganzii sînt identici.

Pentru unele distorsiuni de la simetria internă pot exista și alte cauze, dar pentru combinațiile complexe cu liganzi identici, care în soluție prezintă acest fenomen, distorsiunea este atribuită numai asimetriei interne.

După teorema lui Jahn-Teller, un sistem poliatomic neliniar, într-o stare electronică degenerată orbital, este nestabil și va suferi o distorsiune care duce la o simetrie mai scăzută și la scindarea stării degenerate.

În general, ionii metalelor tranziționale, cu stare fundamentală degenerată orbital, formează combinații complexe cu energie mai scăzută decît cea prevăzută teoretic. În consecință, în locul combinației cu simetrie octaedrică se obțin combinații cu simetrie tetragonală sau rombică.

Combinațiile complexe hexacoordinate, în care ionul central are configurațiile d^0, d^5 sau d^{10}, configurații stabile după regula lui Hund, nu prezintă distorsiuni. Deci, într-un astfel de sistem, poziția liganzilor nu este influențată de electronii d.

Cînd substratul d este incomplet ocupat de electroni (d^1, d^4, d^9 ...); deci nu mai posedă simetrie sferică, se formează uneori configurații distorsionate și, de exemplu, complecșii hexacoordinați formează un octaedru alungit sau un octaedru turtit, realizîndu-se astfel o simetrie tetragonală. Dacă doi liganzi situați la o distanță mai mare, sînt îndepărtați complet, rezultă, o configurație plan-pătrată, reprezentînd un caz limită de distorsiune de la simetria octaedrică.

9.5.2. Teoria cîmpului liganzilor

În teoria cîmpului cristalin s-a plecat de la presupunerea că interacțiunea dintre ionii metalici și anionii înconjurători (sau moleculele dipolare) este strict electrostatică, în sensul că orbitalii ionului metalic nu se întrepătrund sub nici o formă cu orbitalii atomilor liganzilor. Această presupunere nu este însă întrutotul adevărată la compușii chimici reali. Astăzi se cunosc diferite date experimentale care scot în evidență abaterea complecșilor reali de la presupunerea electrostatică idealizată.

Teoria cîmpului liganzilor utilizează punctele de vedere electrostatice de bază, precum și metodele de calcul ale teoriei cîmpului cristalin, dar ține cont de abaterea de la idealizarea electrostatică și admite întrepătrunderea orbitalilor componenților unui complex. Cu alte cuvinte, teoria cîmpului liganzilor ține seama de existența unei *întrepătrunderi moderate* a orbitalilor atomului central cu cei ai liganzilor.

Există dovezi experimentale care arată că o oarecare întrepătrundere a orbitalilor ligandului cu cei ai ionului metalic central apare totdeauna, chiar și în cazurile cînd aproximația făcută cu teoria cîmpului cristalin este cea mai bună.

De exemplu, cu ajutorul metodei experimentale a Rezonanței Electrice de Spin (RES) s-a găsit că în loc de o singură bandă de absorbție așteptată pentru un grup de electroni *d*, localizați pe un anumit atom metalic, se observă un model complex de *subbenzi* (structură hiperfină). Exemplul clasic este cazul ionului $[IrCl_6]^{2-}$ care prezintă spectrul RES ca figura 59.

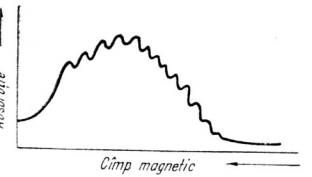


Fig. 59. Spectrul RES al ionului $[IrCl_6]^{2-}$ în cîmp magnetic într-un monocristal de $Na_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ care conține aproximativ 0,5% Ir^{4+} înlocuind Pt^{4+}.

Structura hiperfină s-a explicat satisfăcător prin presupunerea că anumiți orbitali *d* ai Ir^{4+} și anumiți orbitali ai ionilor Cl^- înconjurători se întrepătrund în așa măsură încît, unicul electron neîmperechiat nu este localizat în întregime pe ionul metalic, ci este localizat aproximativ cît 5% pe fiecare ion Cl^-. Structura hiperfină este cauzată de momentele magnetice nucleare ale ionului Cl^-, iar scindările hiperfine sînt proporționale cu fracțiunile de timp cît electronul se află în orbitalii acestor ioni de Cl^-. În aceste condiții, electronul stingher este numai 70% un electron 5*d* al Ir(IV), în loc de 100% cum se consideră în teoria cîmpului cristalin electrostatic pur.

Există și alte fapte experimentale, cum sînt spectrele RMN (Rezonanță Magnetică Nucleară), intensitățile benzilor de absorbție optică, efectul *nephelauxetic* (din grecește = extinderea norului de electroni) și altele, care duc la concluzia că se datoresc faptului întrepătrunderii, mai mult sau mai puțin, a orbitalilor *d* ai ionului metalic cu orbitalii atomului liganului. Gradul de întrepătrundere a orbitalilor nu este prea mare pentru majoritatea complecșilor metalelor în starea lor de oxidare normală. Dacă mărimea întrepătrunderii orbitalilor partenerilor este prea mare, ceea ce se întîmplă la complecșii metalelor în stările lor de oxidare neobișnuită, se apelează la *teoria orbitalilor moleculari*.

9.6. TEORIA ORBITALILOR MOLECULARI

Teoria orbitalilor moleculari, considerată de către unii autori ca cea mai generală, a fost aplicată pentru prima dată la ionii complecși de Van Vleck (1935). Metoda folosește pe lîngă orbitalii ionului central (ca și Pauling) și orbitalii utilizabili de la liganzi care se coordinează și care sînt direcționați spre ionul central. În această teorie se încearcă să se găsească

orbitalii care, pentru molecule, joacă același rol ca și orbitalii bine cunoscuți *s*, *p* și *d* pentru atomi. Teoria orbitalilor moleculari pornește de la premiza că, ori de cîte ori permite simetria, are loc întrepătrunderea orbitalilor. Această teorie ia în considerație ca o extremă, situația electrostatică (cînd nu are loc întrepătrunderea orbitalilor), iar ca cealaltă extremă, cînd are loc întrepătrunderea maximă a orbitalilor, precum și toate gradele intermediare de întrepătrundere a orbitalilor.

O primă sarcină de aplicare a teoriei OM, pentru un tip particular de complex, este de a găsi care întrepătrundere de orbitali este posibilă și care nu este posibilă, datorită cerințelor de simetrie. Cînd molecula studiată are o simetrie ridicată, determinarea orbitalilor este foarte simplă. Aceasta s-ar putea realiza și pe cale matematică utilizînd principiile teoriei grupurilor, după care singurii orbitali care aparțin la același grup de simetrie se pot combina pentru a forma orbitali moleculari.

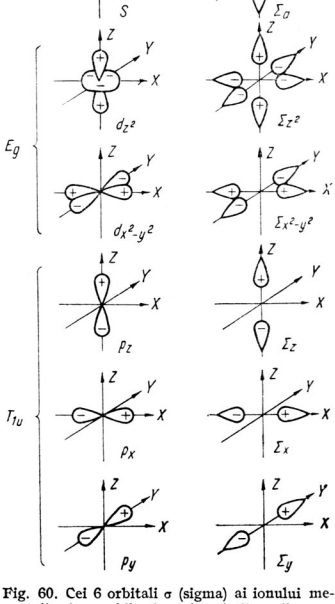


Fig. 60. Cei 6 orbitali σ (sigma) ai ionului metalic și perechile simetrice ale liganzilor.

Dacă luăm în considerare un complex hexacoordinat, vom avea 15 orbitali atomici (6 de la liganzi și 9 de la atomul central) capabili să construiască orbitalii moleculari. Pentru cazul configurației octaedrice avem 3 orbitali *d* degenerați nelegați, d_{xy}, d_{xz} și d_{yz}, avînd cei 4 lobi ai lor direcționați între liganzi, 6 orbitali de legătură derivați din gruparea d^2sp^3 și 6 orbitali corespunzînd orbitalilor de antilegătură.

În timp ce metoda orbitalilor moleculari se poate ocupa cantitativ cu nivelele de energie, în mod uzual este mai instructiv, deși nu prea simplu, să se construiască o diagramă a straturilor energetice ale orbitalilor moleculari. La complecșii metalici, rezultatul esențial al teoriei grupurilor este că simetria orbitalilor trebuie să fie aceeași în raport și cu metalul și cu ligandul.

Figura 60 reprezintă cei 6 (șase) orbitali σ (sigma) ai ionului metalic și perechile simetrice de orbitali ale liganzilor. A_{1g}, E_g și T_{1u} sînt

simbolurile de simetrie ale acestor orbitali, deduse din teoria grupurilor și reprezintă clasele de simetrie la care aparțin orbitalii metalului și orbitalii perechi de simetrie ai sistemului de liganzi, din întrepătrunderea cărora vor rezulta orbitalii moleculari.

Simbolul A_{1g} reprezintă un singur orbital care are simetria totală a sistemului molecular. Simbolul E_g reprezintă o pereche de orbitali echivalenți (în afară de orientarea lor în spațiu). De asemenea, simbolul T_{1u} reprezintă o serie de trei orbitali echivalenți, cu orientarea diferită în spațiu. Indicii g și u au semnificația următoare: g arată că orbitalii (orbitalul) sînt *centrosimetrici* sau simetrici centrali (g este prima literă de la *gerade* = drept, din germană); u arată că orbitalii sînt *anticentrosimetrici* (u de la *ungerade* = nedrept).

Cînd fiecare orbital metalic se întrepătrunde cu orbitalii de simetrie corespunzătoare (perechi) ai sistemului de liganzi, rezultă orbitalii moleculari.

Să considerăm acum cele două posibilități: una în care orbitalii de simetrie pereche se unesc prin întrepătrunderea maximă *pozitivă*, cînd rezultă un *orbital molecular de legătură* și alta în care orbitalii se unesc prin întrepătrundere maximă *negativă* și se formează *orbitalul molecular de antilegătură*, corespunzător.

Cînd doi orbitali se combină pentru a forma orbitalii moleculari cei mai puternic delocalizați, ei formează doi orbitali, unul mai stabil și altul mai puțin stabil, decît orbitalii originali. În general, numărul orbitalilor moleculari formați este egal cu cel al orbitalilor combinați. Energiile relative ale orbitalilor nu se pot preciza decît prin calcule detaliate. Aceste considerații și altele permit să se traseze diagrama nivelelor de energie a unui complex (fig. 61).

Ordinea orbitalilor moleculari de legătură și antilegătură (A_{1g}, T_{1u}, e_g, A^*_{1g}, e^*_g, T^*_{1u}) nu este precisă și variază, fără îndoială, de la un compus la altul. Esențial este că orbitalii t_{2g} nu sînt modificați prin legături σ (sigma), în timp ce orbitalii e_g se combină cu orbitalii liganzilor, dînd un *orbital de legătură* dublu degenerat și un *orbital de antilegătură*, de asemenea dublu degenerat.

Dacă orbitalii ligandului sînt mai stabili decît cei ai metalului, orbitalul de legătură, în principiu, este un orbital al ligandului, iar orbitalul de antilegătură, un orbital al metalului.

Un raționament identic se aplică și în cazul unui complex plan-pătrat. Am văzut că, dintre diferiții orbitali d, numai $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} pot să formeze legături σ (sigma) cu

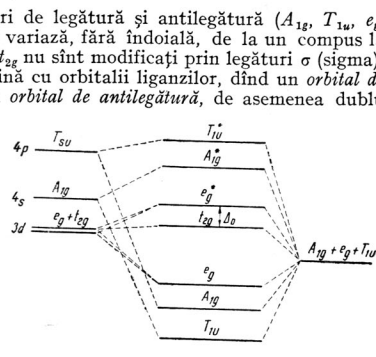


Fig. 61. Diagrama nivelelor de energie a unui complex octaedric.

liganzii corespunzători. Orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este mult mai puternic modificat printr-o astfel de legătură decît d_{z^2}, deci combinarea de antilegătură a $d_{x^2-y^2}$ cu orbitalii liganzilor este mult mai puțin stabilă decît oricare alt orbital d. Se regăsește deci, aceeași concluzie ca și la teoria electrostatică.

Aplicarea acestei teorii a orbitalilor moleculari la complecșii tetracoordinați în configurație tetraedrică este mai complicată, deși în principiu este analogă. Se poate menționa numai că, orbitalii dt_{2g}, care sînt combinați în mod apreciabil cu orbitali p, pot să participe la formarea legăturilor σ (sigma), în timp ce orbitalii de_g nu pot să formeze astfel de legături. Alte concluzii sînt mai puțin evidente, chiar prin calcule detaliate.

Dacă se consideră ca exemplu concret ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cu simetrie octaedrică, avem schema din figura 62, în care în partea stîngă sînt aranjați, după nivele de energie crescîndă, 5 orbitali $3d$, un orbital $4s$ și 3 orbitali $4p$. În partea dreaptă sînt indicați cei 6 liganzi care pun în joc 6 orbitali echivalenți, adică de energie egală. Acești 15 orbitali atomici vor forma 15 orbitali moleculari reprezentați în centrul figurii.

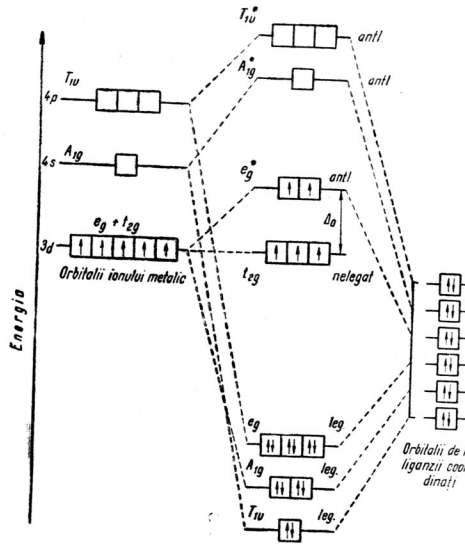


Fig. 62. Formarea orbitalilor moleculari din orbitalii ionului metalic și orbitalii grupului de liganzi.

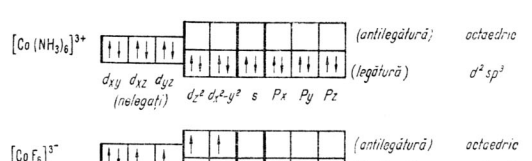


Fig. 63. Diagramele complecşilor $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ şi $[CoF_6]^{3-}$.

Considerăm mai întîi cei 6 orbitali de legătură (cu energia cea mai joasă) repartizaţi în 3 grupe formate de 1, 2 sau 3 orbitali. Urmează apoi 3 orbitali nelegaţi, adică electronii care se află în aceşti orbitali nu participă la coeziunea complexului. În continuare se formează 2 orbitali, de antilegătură, care provin din cei 5 orbitali *d*, de energie egală, ai ionului metalic. Aceşti 2 orbitali de antilegătură sînt separaţi de cei 3 orbitali precedenţi printr-o energie Δo. Şi, în fine, se formează încă 4 orbitali de antilegătură repartizaţi în două grupe de 1 şi de 3 orbitali.

În primă aproximaţie, cei 6 orbitali de legătură cuprind cei 12 electroni de coordinaţie, cîte doi de la cele şase molecule de amoniac. În cazul complexului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, ionul Co^{3+} nu are în orbitalii 3*d* decît 6 electroni care se plasează în cei 3 orbitali nelegaţi (fig. 63). În total există 6 legături covalente (donoare) între metal şi liganzi, avînd electronii cuplaţi. Aceste rezultate sînt în conformitate cu cele deduse în teoria legăturii de valenţă.

Deşi toţi complecşii Co(III) ar trebui să fie diamagnetici, totuşi există şi o excepţie $[CoF_6]^{3-}$, care trebuie considerat ca un complex aparte, foarte interesant. După cum se vede în figura 63, cei 12 electroni ai celor 6 ioni F^- sînt situaţi exact ca şi cei 12 electroni ai celor $6NH_3$ (fig. 63), în cei 6 orbitali moleculari de legătură. Dar spre deosebire de complexul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ diamagnetic, ionul complex $[CoF_6]^{3-}$ este paramagnetic, în care electronii ionului Co^{3+} sînt repartizaţi în cei 3 orbitali nelegaţi şi în cei 2 orbitali de antilegătură de energie superioară. Rămîn astfel 4 electroni necuplaţi, aşa cum rezultă din măsurătorile magnetice, formîndu-se un complex cu spin înalt într-un cîmp de coordinaţie slab. Deci cînd diferenţa de energie Δo este mică, electronii se pot cupla şi dispersa în toţi cei 5 orbitali *d* (conform regulei lui H u n d), iar dacă Δo este mare, atunci ei se cuplează în dubleţi în orbitalii de antilegătură.

Prin analogie cu teoria legăturii de valenţă a lui L. P a u l i n g se pot reprezenta configuraţiile orbitalilor moleculari ca în figura 63 pentru ionii complecşi $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ şi $[CoF_6]^{3-}$; sau ca în figura 64 pentru ionii complecşi $[FeF_6]^{3-}$ şi $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari se pot explica spectrele de absorbţie şi, în consecinţă, şi culoarea corpurilor. De exemplu, în cationul

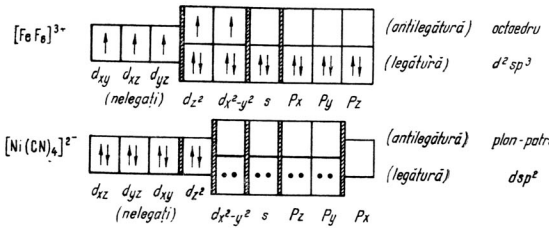


Fig. 64. Orbitalii moleculari ai ionilor $[FeF_6]^{3-}$ și $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

octaedric $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ singurul electron $3d$ al ionului Ti^{3+} se găsește în unul din cei 3 orbitali nelegați. Acesta, sub acțiunea unei radiații de energie potrivită, „sare" în unul din cei doi orbitali de antilegătură cu energie mai mare. Acest salt duce la absorbția unei radiații verde-albastră și dă complexului o culoare roșie-violacee (culoarea complimentară).

Tot așa se poate explica schimbarea culorii verde, în culoare albastru-închis, cînd la soluția care conține ionii $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ se adaugă etilendiamină, rezultînd complexul $[Nien_3]^{2+}$. În general are loc o deplasare a benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai scurte cînd un ligand cu atom donor oxigen (H_2O, ...) este înlocuit printr-un ligand cu atom donor azot (NH_3, en, ...). Acești din urmă liganzi creează un cîmp mai intens mărind diferența Δo și în același timp mărindu-se și frecvența radiațiilor absorbite.

9.7. STABILITATEA COMPLECȘILOR

Cunoașterea stabilității complecșilor este necesară atît din punct de vedere termodinamic cît și cinetic.

Din punct de vedere termodinamic interesează energia legăturii metal-ligand, constantele de instabilitate și variabilele termodinamice care derivă din acestea, potențialele de oxido-reducere care măsoară stabilitatea stării de valență etc.

Pentru cunoașterea stabilității cinetice, se urmărește viteza și mecanismul reacțiilor chimice la formarea complecșilor. În sens cinetic, complecșii stabili pot fi inerți sau labili, iar complecșii nestabili sînt general labili, dar pot fi și inerți. De exemplu, ionii acvocomplecși (hidrații) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ au aproape aceeași energie de legătură (116, respectiv 122 kcal/mol). Totuși, primul este labil și schimbă ușor liganzii săi (H_2O) cu alții, iar cel de al doilea este considerat inert deoarece schimbă liganzii săi mult mai greu.

Stabilitatea complecșilor depinde de o serie de factori, cum sînt: natura atomului central, natura liganzilor, condițiile de sinteză (natura solvenților, concentrația soluțiilor, pH-ul soluțiilor, temperatura, lumina ș. a.).

Toți acești factori complică foarte mult determinarea stabilității. De aceea, pentru studierea stabilității este necesar să se mențină constant cît mai mulți cu putință dintre factorii variabili și să se examineze numai cîte unul din acești factori.

Considerînd influența naturii ionului asupra stabilității complecșilor respectivi, rezultă că stabilitatea lor depinde de raza ionică și de sarcina nucleară: stabilitatea complecșilor va crește odată cu creșterea potențialului ionic (adică raportul dintre sarcina cationului și raza sa).

Stabilitatea scade de sus în jos în grupele principale din sistemul periodic, cînd sarcinile rămîn constante și mai ales cînd ionii au configurație de gaz rar (de exemplu, grupa a II-a principală).

Elementele tranziționale formează în general complecși mai stabili. Elementele tranziționale au potențiale de ionizare mai mari în comparație cu elementele din grupele principale, chiar dacă ionii comparați au aceeași rază. De exemplu:

Na^+ r = 0,95 Å, potențial de ionizare = 118, 5 kcal/at. g (5,14 eV).
Cu^+ are r = 0,93 Å și potențial de ionizare = 178 kcal/at. g (7,72 eV), deci stabilitatea complecșilor cuprului monovalent va fi mai mare decît cea a complecșilor de sodiu, sau aceștia din urmă nici nu se formează. Stabilitatea complecșilor metalelor tranziționale depinde și de alți factori, cum ar fi: stabilitatea cîmpului cristalin, energia de împerechere a electronilor, stereochimia etc. Stabilitatea depinde îndeosebi de numărul electronilor din substratul $(n-1)d$, observîndu-se următoarea serie:

$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 \geqslant d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 \geqslant d^9 > d^{10}$, pentru metalele bivalente și trivalente.

Considerînd influența liganzilor asupra stabilității complecșilor, se constată că: stabilitatea depinde de raza și sarcina ionului negativ monodentat; pentru liganzi molecule neutre monodentate sînt importante dimensiunea, momentul de dipol și polarizabilitatea lor, precum și factori sterici.

La formarea complecșilor cu liganzi bidentați sau polidentați, influențează: mărimea ciclului format și tensiunea lui; dacă atomii donori sînt aceiași sau nu, formarea inelelor chelatice mărește stabilitatea complexului (efect chelatic).

Complecși cu inele tetraatomice se formează foarte greu; inelele cu 5 și 6 atomi sînt cele mai stabile (regula lui Ciugaev); inelele cu număr mai mare de atomi sînt mai puțin stabile și se formează mult mai rar. Stabilitatea complecșilor crește cu numărul inelelor chelatice formate în jurul ionului central.

Combinațiile complexe care nu se modifică în soluție se comportă ca toți electroliții și se disociază în ioni ca și sărurile simple, dacă cel puțin unul dintre ioni, cation sau anion (dacă nu amîndoi) este complex. Acestor combinații complexe li se aplică legile cunoscute care dirijează echilibrele electroliților (legea acțiunii maselor ...).

În soluții, combinațiile complexe pot să prezinte, în afară de echilibrul ionic, și alte echilibre de solvatare. Prin solvatare, grupele coordinate pot

fi substituite cu moleculele dizolvantului și se stabilesc alte echilibre. De exemplu, la dizolvarea în apă a complexului tetracloroplatinato (II) de potasiu, are loc mai întîi echilibrul ionic normal.

$$K_2[PtCl_4] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

ulterior însă, în urma solvatării (hidratării) ionului complex, au loc o serie de echilibre de substituție:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3(H_2O)]^- + Cl^-$$
$$[PtCl_3(H_2O)]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)_2]^0 + Cl^-$$
$$[PtCl_2(H_2O)_2]^0 + H_2O \rightleftarrows [Pt\,Cl(H_2O)_3]^+ + Cl^-$$
$$[PtCl(H_2O)_3]^+ + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

Echilibrele ionice normale au loc instantaneu. Echilibrele de solvatare și substituție se stabilesc în timp. Viteza de stabilire a echilibrelor depinde de mulți factori (concentrație, pH, factori stereochimici, prezența altor liganzi în soluție ...) .

Independent de procesele de solvatare se studiază *disocierea secundară* a ionilor complecși. De exemplu ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este foarte stabil, dar ionul $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este mult mai puțin stabil și în soluție apoasă se disociază în componenți:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$$

tot așa și:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3.$$

Această disociație se numește *disociația secundară* a ionilor complecși de care depinde foarte mult stabilitatea lor.

Dacă se poate măsura concentrația ionului complex nedisociat și concentrația fiecărui component rezultat prin disocierea acestuia, se poate determina valoarea numerică a *constantelor de echilibru*, reprezentate prin relațiile corespunzătoare:

$$K = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} \quad \text{și} \quad K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Aceste constante de echilibru se numesc deobicei *constante de nestabilitate*.

Constantele de nestabilitate sînt importante atît teoretic cît și practic și se pot determina experimental prin metode optice (fotometrice, spectrofotometrice ...), metode electro-chimice (potențiometrie, polarografie ...). precum și prin metoda solubilității, a repartiției între solvenți nemiscibili sau pe schimbători de ioni.

Iată cîteva date numerice:

$$K = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 1.10^{-17}; \quad K = \frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 5.10^{-28};$$

$[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ $K = 8.10^{-6}$; $[Ag(NH_3)_2]^+$ $K = 9.10^{-8}$;
$[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ $K = 6.10^{-36}$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $K = 5.10^{-14}$;
$[HgCl_4]^{2-}$ $K = 6.10^{-17}$; $[HgBr_4]^{2-}$ $K = 2.10^{-22}$; $[HgJ_4]^{2-}$ $K = 5.10^{-31}$.

Din aceste date se observă că între complecşii cu CN^- ai cadmiului şi cuprului este mare deosebire, în ceea ce priveşte valorile numerice ale constantelor lor de nestabilitate. Aceasta explică posibilitatea de recunoaştere a Cd^{2+} alături de Cu^{2+}, ceea ce se aplică în analiza chimică calitativă. Complexul de cupru fiind mult mai stabil, nu se disociază decît foarte puţin şi deci, nefiind prezenţi ioni de Cu^{2+} în cantitate suficientă pentru ca să depăşească produsul de solubilitate S_{CuS}, nu precipită cu hidrogen sulfurat. În schimb, complexul de cadmiu se disociază şi precipitarea CdS galbenă împinge echilibrul spre dreapta pînă la totala disociaţie a complexului $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

Complecşii diferiţilor ioni metalici cu acelaşi ligand, cum sînt complecşii cu amoniac ai Ag şi Cu arată influenţa ionului metalic diferit asupra constantei de nestabilitate ca şi asupra numărului de coordinaţie.

Complecşii $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ au acelaşi număr de coordinaţie şi aceeaşi configuraţie octaedrică, însă ionii centrali fiind în treaptă de oxidare diferită, constantele lor de nestabilitate se deosebesc foarte mult. Complexul amoniacal al Co (II) este mult mai puţin stabil decît cel al Co(III), datorită structurii electronice a celor doi complecşi.

Dacă comparăm acido-complecşii mercurului cu halogenii, se observă o creştere a stabilităţiii complecşilor respectivi în seria liganzilor $Cl < Br < J$, depinzînd astfel de raza ionului ligand.

În general, constantele de nestabilitate sînt caracteristice şi permit compararea cantitativă a stabilităţii ionilor cu structură asemănătoare, atunci cînd se găsesc în soluţii apoase. Cu cît constanta de nestabilitate are valoare numerică mai mică, cu atît complexul respectiv este mai stabil.

Cunoscînd constanta de nestabilitate se poate determina şi variaţia energiei libere de formare a ionului complex, folosind relaţia : $-\Delta F = RT \ln K$, în care ΔF este variaţia energiei libere ; R — constanta gazelor ; T — temperatura absolută şi K — constanta de nestabilitate.

Constantele de nestabilitate pot caracteriza cantitativ şi acţiunea stabilizantă a grupărilor ciclice, deci a liganzilor polidentaţi, cînd diferiţi astfel de liganzi formează complecşi cu acelaşi ion metalic. Pe lîngă acestea, se ia în considerare şi tendinţa de a se oxida sau a se reduce ionul central, ca o măsură cantitativă a gradului de stabilizare, prin complexare, a treptei de oxidare corespunzătoare.

9.8. STAREA ACTUALĂ ŞI PERSPECTIVELE DE DEZVOLTARE ALE CHIMIEI COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Chimia combinaţiilor complexe reprezintă un capitol foarte important printre domeniile de cercetare fundamentală ale chimiei anorganice. De la punerea bazei teoriei coordinaţiei de către Alfred Werner, s-au sintetizat foarte multe combinaţii complexe lărgindu-se cercetarea în diferite direcţii. Azi se studiază tot mai mult combinaţiile complexe dintre

substanțe anorganice cu substanțe organice. Pe de altă parte, studiul combinațiilor metalo-organice tinde să facă o punte de legătură între chimia anorganică și chimia organică și, împreună cu combinațiile complexe, să șteargă granița între aceste ramuri principale ale științei chimice.

Formarea combinațiilor complexe este un fenomen natural foarte răspîndit, numărul lor fiind cu mult mai mare decît al așa-numitelor combinații simple. Importanța deosebită pe care o au cercetările în acest domeniu al chimiei este ilustrată și prin numărul mare al lucrărilor asupra combinațiilor complexe ce apar în fiecare an.

Studiind combinațiile complexe, W e r n e r a dezvoltat și concepțiile spațiale asupra structurii combinațiilor chimice. Pînă la el, teoria structurii spațiale a combinațiilor chimice sau stereochimice era aplicată numai combinațiilor carbonului. Reprezentările spațiale din domeniul complecșilor anorganici s-au extins ulterior și asupra combinațiilor anorganice cele mai simple. De exemplu, aplicarea structurii spațiale în cristalochimie a permis descifrarea röntgenogramelor sărurilor.

La baza procesului de dizolvare chimică se află interacțiunea substanțelor dizolvate cu dizolvantul, ceea ce duce la formare de complecși. Studiul substanțelor complexe permite să se înțeleagă mai bine procesul disociației electrolitice, permite elucidarea unor probleme asupra stării ionilor în soluție, asupra cauzelor care determină formarea combinațiilor complexe și ajută la elucidarea multor probleme privind teoria legăturii chimice. Tot pe baza acestor studii s-a putut dezvolta teoria electrostatică a acizilor și bazelor.

Formarea combinațiilor complexe joacă un rol important și în procesele vitale ale organismelor. De exemplu, hemoglobina și clorofila sînt complecși interni cu fier, respectiv cu magneziu. De asemenea o serie de elemente se găsesc în țesuturile vii, în multe enzime, în unele vitamine în care diferitele metale sînt legate complex.

Pe lîngă aceste fapte de interes mai mult teoretic, și de deosebită importanță biochimică, combinațiile complexe au și o mare aplicație practică. Astfel, obținerea metalelor platinice în stare pură, tehnologia chimică a aurului, nichelului, cobaltului, cuprului, separarea elementelor din grupa pămînturilor rare (lantanidele), purificarea izotopilor radioactivi obținuți în reactoare, în galvanostegie (de exemplu, Ag și Au se depun mai uniform și mai aderent din soluții ce conțin cianocomplecși de Ag și Au), se bazează pe aplicarea rațională a proprietăților combinațiilor complexe respective. De asemenea, explicarea formării combinațiilor complexe permite explicarea și perfecționarea metodelor de vopsire cu ajutorul mordanților, a metodelor de tăbăcire, a produșilor de polimerizare a combinațiilor anorganice și multe altele.

Combinațiile complexe joacă un rol foarte important în chimia analitică pentru dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Aplicarea posibilității de a forma sau folosi ca reactivi combinații complexe a permis elaborarea a foarte multe metode de analiză pentru diferite elemente, metode mai rapide și mai precise decît cele devenite clasice. Una din cauzele

care favorizează dizolvarea electroliţilor greu solubili este şi formarea anionilor sau cationilor complecşi solubili.

Cercetările au dus la descoperirea de substanţe mai ales organice, cu anumite grupări atomice capabile să dea legături coordinative, faţă de care ionii metalici prezintă o afinitate specifică. Aceasta permite separarea unor ioni metalici dintr-un amestec cu alţi ioni metalici.

Sinteza unor tipuri noi de combinaţii complexe poate avea interes atît din punct de vedere al teoriei legăturii chimice, al aşa-numitelor valenţe neobişnuite, prin stabilirea diferitelor stări de oxidare în urma adiţiei la atomul central al unor grupe atomice, cît şi din punct de vedere al unor procese catalitice şi biochimice. De exemplu, azi se cunosc combinaţii complexe în care argintul este bi- şi trivalent, aluminiul monovalent, cromul mono-, tetra- şi pentavalent, nichelul mono- şi tetravalent, nichel, paladiu şi platina în stare de oxidare zero sau reniul chiar în stare de oxidare —1 sau —2.

Studiul capacităţii elementelor de a forma complecşi în funcţie de poziţia lor în sistemul periodic, prezintă un teren larg de cercetare. Prin compararea energiilor de formare şi a constantelor de instabilitate ale combinaţiilor complexe cu structură de acelaşi tip ale diferitelor elemente se vor putea trage concluzii calitative şi cantitative. Se va putea clarifica legătura ce există între structura învelişului electronic al ionilor şi capacitatea acestora de a forma combinaţii complexe de un anumit tip şi de compoziţie determinată.

Combinaţiile complexe obţinute prin cristalizarea din soluţii saturate nu sînt totdeauna identice cu complecşii care există în soluţie. De aceea este necesară analiza fizico-chimică a sistemelor în fază omogenă, în soluţii. Se studiază relaţiile dintre natura solventului şi proprietăţile chimice ale combinaţiilor complexe dizolvate. Compoziţia şi starea moleculară a combinaţiilor complexe pot varia în funcţie de natura solventului, de caracterul chimic sau de polaritatea solventului, de capacitatea solventului de a substitui ionii şi moleculele din sfera interioară a complexului, de temperatură etc.

Studiul cineticii şi termochimiei proceselor de solvatare, stabilirea relaţiilor cantitative între proprietăţile soluţiilor combinaţiilor complexe şi aceste procese, sînt necesare pentru dezvoltarea pe mai departe a teoriei soluţiilor. Soluţiile au fost şi rămîn ca un obiect de bază al chimiei în general. Astăzi s-a mărit mult numărul claselor de substanţe care sînt utilizate ca solvenţi şi s-au lărgit domeniile de aplicare practică ai diferiţilor solvenţi, mai ales cei neapoşi. De exemplu, metodele de separare prin extracţie a elementelor radioactive sau neradioactive sînt bazate pe formarea de complecşi între element şi solvent.

Posibilitatea de separare şi purificare a elementelor radioactive sau neradioactive prin metode cromatografice se datoreşte adeseori tot formării de complecşi.

Combinaţiile complexe joacă un important rol de catalizator în procesele de polimerizare a hidrocarburilor nesaturate. Aşa se comportă, de exemplu,

halogenurile alcaline de trietilaluminiu și etilena, care formează împreună un complex ce joacă rol de catalizator în reacția de polimerizare a etilenei. Tot așa, pe catalizatorul Fe-Co, folosit la obținerea hidrocarburilor din hidrogen și oxid de carbon, se formează ca produse intermediare, carbonili sau hidrocarbonili metalici, care sînt combinații complexe.

Pentru cercetarea combinațiilor complexe se utilizează diferite metode fizice și fizico-chimice: măsurători roentgenografice, spectre de absorbție în UV și vizibil, spectre infaroșii, fotocolorimetrie, activitate optică (polarimetrie). refractometrie; conductometrie, potențiometrie, măsurători de pH, măsurători polarografice (derivată, diferențială), cromatografie pe coloană, cu schimbători de ioni, cromatografie pe hîrtie, cromatografie în strat subțire, electroforeză, radiocromatografie; metode de extracție cu solvenți apoși și neapoși; termogravimetrie și analiză termodiferențială; măsurători magnetice, RES, MNR; metoda schimbului cu izotopi radioactivi sau stabili; metode chimice etc. Importanța combinațiilor complexe se vede și din organizarea de congrese internaționale speciale sub suspiciile IUPAC (International United of Pure and Applied Chemistry).

În țara noastră avem o tradiție frumoasă în sinteza și studiul combinațiilor complexe. Studiul acestui fel de combinații a început la Universitatea din Iași, acum mai bine de 60 de ani, de către prof. Nicolae Costăchescu, care a lucrat cu Werner la Zürich. Academicianul prof. Gh. Spacu și-a susținut doctoratul tot la Universitatea din Iași, cu teza sa asupra „Feraminelor", combinații complexe ale sărurilor de fier cu diferite baze organice. Acad. Gh. Spacu a extins studierea combinațiilor complexe la Universitatea din Cluj și apoi la București. Astăzi, în țara noastră se lucrează în acest domeniu în toate universitățile, institutele de învățămînt superior și alte institute.

Cele prezentate în aceste cîteva pagini sînt departe de a fi epuizat aspectele teoretice și practice cuprinse în cercetările din domeniul combinațiilor complexe. Ele nu au avut decît scopul de a atrage atenția asupra acestui mare capitol al chimiei, a cărui importanță crește neîntrerupt.

Dezvoltarea uriașă a chimiei în anii următori va stimula și mai mult cercetările combinațiilor complexe. Materialul nu va fi niciodată epuizat.

Capitolul 10

CARBONILII ŞI DERIVAŢII CARBONILILOR METALELOR TRANZIŢIONALE

Metalele tranziţionale formează compuşi cu grupa *carbonil*, grupa *nitrozil* şi cu unele *hidrocarburi nesaturate*. Aceşti compuşi prezintă unele probleme comune privind structura lor chimică.

10.1. CARBONILII

Metalele tranziţionale care formează carbonili se referă mai ales la metalele din subgrupele VI, VII şi VIII. Combinaţiile carbonilice se împart în 3 clase:

— carbonili monomeri, $M(CO)_x$;

— carbonili binucleari (cu punte) care conţin doi atomi metalici în formulă, $M_2(CO)_y$ şi

— carbonili polinucleari, care conţin 3 sau 4 atomi metalici în moleculă.

Metalele din grupa a VIII-a şi subgrupa I pot forma şi complecşi micşti cu carbonili. De exemplu: $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$, $CuCl(CO)$ etc.

În carbonili, atomul de metal se leagă direct cu atomul de C al grupei carbonil, prin legătură σ.

Carbonilii se pot obţine prin sinteză directă, Me + CO la 200 °C şi presiune 150—200 atm. Prin acţiunea CO asupra halogenurilor metalelor, în special asupra iodurilor sau altor substanţe (CoS, OsO_4...) sub anumită presiune şi la anumită temperatură, în prezenţa sau nu a unui catalizator (Cu, Al, $AlCl_3$ ...). Carbonilii metalici sînt foarte reactivi şi foarte toxici.

Carbonilii monomeri, cu excepţia $Fe(CO)_5$, sînt incolori şi toţi carbonilii metalici, binucleari şi polinucleari, sînt coloraţi cu excepţia decacarbonildireniu. $Re_2(CO)_{10}$ şi a decacarbonilditehneţiu, $Tc_2(CO)_{10}$ (tabela 46).

Carbonilii monomeri sînt mai mult sau mai puţin volatili. Stabilitatea termică a tuturor carbonililor este aproximativ aceeaşi.

Sub acţiunea căldurii carbonilii se descompun sau se condensează (dimerizare sau polimerizare). Lumina ultravioletă favorizează dimerizarea:

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO.$$

Tabela 46

Compleşii carbonilici

VI	VII	VIII$_1$	VIII$_2$	VIII$_3$
$Cr(CO)_6$ cristale incolore sublimează cu descompunere 100°C pt. 149°		$Fe(CO)_5$ lichid galben pt. −20°C pf. 103°C descompunere 130°C	—	$Ni(CO)_4$ lichid incolor p.t. −25° p.f. 43°C descompunere 100°C
$Mo(CO)_6$ idem, în vid, descompunere 180°C		$Ru(CO)_3$ Lichid incolor p.t. −22°C sublimează descomp. 50°C	—	—
$W(CO)_6$ cristale incolore sublinieză în vid descomp. 180°C	—	$Os(CO)_5$ lichid incolor p.t. −15°	—	—
—	$Mn_2(CO)_{10}$ sau $[Mn(CO)_5]_2$ cristale galben-aur p.t. −155°	$Fe_2(CO)_9$ Cristale galbene descomp. 100°	$Co_2(CO)_8$ sau $[Co(CO)_4]_2$ cristale roşii-portocalii p.t. 51° nevolatil	—
—	$Tc_2(CO)_{10}$ cristale incolore sublimează în vid	$Ru_2(CO)_9$ cristale portocalii descomp. 150°C	$Rh_2(CO)_8$ cristale portocalii p.t. 76°C cu descompunere	—
—	$Re_2(CO)_{10}$ cristale incolor p.t. −177° sublim. cu descomp.	$Os_3(CO)_9$ cristale galbene p.t. 224° sublimează	$Ir_2(CO)_8$ verde-galben cristal, sublim. în CO la 160°C	—
—	—	$Fe_3(CO)_{12}$ sau $[Fe(CO)_4]_3$ cristale verzi închis descomp. 140°	$Co_4(CO)_{12}$ sau $[Co(CO)_3]_4$ solid negru descomp. 60°	—
—	—	$Ru_3(CO)_{12}$ cristale verzi descomp. 150°	$[Rh(CO)_3]_n$ solid roşu $Rh_6(CO)_{16}$ solid negru	—
—	—	$[Os(CO)_4]_3$ cristale galbene p.t. −224°	$[Ir(CO)_3]_n$ solid galben sublimă în CO la 210° cu descomp.	—
$Cr(CO)_5H_2$ $Cr(CO)_5Na_2$	$Mn(CO)_5H$ $Re(CO)_5X$	$Fe(CO)_4X_2$; $Os(CO)_4X_2$	$Co(CO)_4H$ $Ir(CO)_3X$	$Pt(CO)_2X_2$
X = H, Halogeni,	Na, Ag, Zn, 1/2 Hg etc.			

Sub acțiunea bazelor, carbonilii metalici se transformă în sărurile hidrogeno-carbonililor. Una din grupele CO se oxidează la CO_3^{2-}, în timp ce metalul se reduce:

$$Fe(CO)_5 + 4NaOH = Na_2[Fe(CO)_4] + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Prin acidulare, în absența aerului, se formează hidrogen-carbonilul liber:

$$Na_2[Fe(CO)_4] + 2HCl = H_2[Fe(CO)_4] + 2NaCl.$$

Hidrogen-carbonilii sînt acizi tari, puternic reducători, oxidîndu-se ușor cu oxigenul din aer. Prin acțiunea directă a unui amestec de CO și H_2 asupra Co metalic, rezultă hidrogeno-carbonilul de cobalt, $H[Co(CO)_4]$, utilizat în sintezele organice ca un bun catalizator. Prin urmare, monocarbonilii suferă o serie de transformări prin acțiunea diferiților factori (temperatură, lumină, reactivi cu sau fără presiune). De exemplu:

$$Fe + CO \underset{\text{descop. termică}}{\overset{200° \text{ și } 200 \text{ atm}}{\rightleftharpoons}} Fe(CO)_5 \text{ lichid galben, p.f. } 103°.$$

$Fe(CO)_5$ —
- $\rightarrow +$ radiații UV $\xrightarrow[\text{în petrol}]{} Fe_2(CO)_9$, cristale, desc. 100°
- $\rightarrow + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 5CO + H_2$
- $\rightarrow + NaOH \rightarrow Na[HFe(CO)_4] \xrightarrow{H^+} H_2[Fe(CO)_4] \xrightarrow{Hg^{2+}} Hg[Fe(CO)_4]$; $\downarrow MnO_2(aq)$; $Fe_3(CO)_{12} \xrightarrow{OH^-} [Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$
- $\rightarrow + Cl_2 \rightarrow Fe(CO)_5Cl_2 \rightarrow Fe(CO)_4Cl_2$
- $\rightarrow +$ NO $\xrightarrow{\text{presiune}} Fe(NO)_4$
- $\rightarrow +$ Py $\rightarrow Fe(CO)_5Py \xrightarrow{Py} Fe_2(CO)_4Py_3$

Referindu-ne la structura metal-carbonililor și admițînd că oxidul de carbon, $:C \leftleftarrows O:$, se leagă de metal prin perechea de electroni neparticipantă de la carbon, atunci un carbonil ca $Ni(CO)_4$, se poate reprezenta ca în figura 65, ca și în cazul $K_4[Ni(CN)_4]$. După măsurarea distanțelor inter-

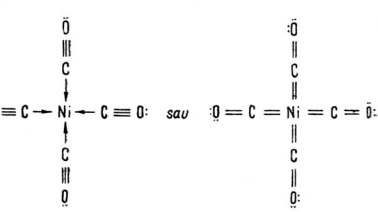


Fig. 65. Structura $Ni(CO)_4$.

atomice a spectrelor IR, a difracţiei electronilor şi diferite calcule teoretice, s-a ajuns la concluzia că Ni, în aceste combinaţii, ca şi în alte combinaţii asemănătoare ale metalelor tranziţionale, este în stare de oxidare (sau de valenţă) *zero*. Se cunosc astăzi mai multe serii de derivaţi, de la aproximativ 20 elemente, în care atomul metalic central are valenţa *zero*. Aşa sînt:

perioada

4	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	—	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Pe de altă parte, se constată că toţi carbonilii, metalici au, în jurul atomului central, un număr de electroni egal cu al gazului inert următor în sistemul periodic. De exemplu: în $Ni(CO)_4$ numărul atomic efectiv $= 28 + 8 = 36$ (ca la Kr); precum şi $W(CO)_6$, NAE $= 74 + 12 = 86$ (ca la Rn); $Fe(CO)_5 = 26 + 10 = 36$ (Kr); $H[Co(CO)_4]$, NAE $= 27 + 8 + 1 = 36$ (Kr) etc., cu excepţia $V(CO)_6$ cu NAE $= 23 + 12 = 35$ (Kr) şi care este paramagnetic.

În afară de acesta, metalcarbonilii avînd straturile de electroni completate, sînt diamagnetici. Toate aceste constatări explică multe reacţii ale carbonililor metalici, de exemplu:

$$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = 5CO + FeSO_4 + H_2.$$

Aşezarea tetraedrică a celor patru grupări CO în jurul atomului Ni s-a evidenţiat prin difracţie electronică asupra $Ni(CO)_4$ în stare gazoasă. Această aranjare corespunde hibridizării sp^3. Tot aşa pentru carbonilii metalici de forma $M(CO)_6$, s-a stabilit aranjarea octaedrică a celor şase CO cu hibridizare d^2sp^3,

Momentul electric al carbonilului de Ni este *zero*, ceea ce dovedeşte că legăturile Ni-C-O sînt liniare. De asemenea, măsurătorile de distanţă interatomice şi spectrele IR arată că legăturile Ni—CO prezintă rezonanţă între structurile Ni—C⇇O şi Ni = C = O.

Prin cercetare cu raze X, s-a arătat că în eneacarbonilul de fier, $Fe_2(CO)_9$, şase grupe CO sînt legate de cei 2Fe la fel ca şi în $Ni(CO)_4$, iar celelalte 3 grupe CO fac legături de punte (Fe—CO—Fe) între atomii de Fe, asemănătoare cu punţile care se formează în Al_2Cl_6, sau în diboran.

Foarte probabil că şi între atomii de Fe există o legătură care explică atît diamagnetismul cît şi distanţa (2,46 Å) dintre cei 2 atomi metalici. $Fe_2(CO)_9$ formează o bipiramidă trigonală (fig. 66).

În cazul carbonililor binucleari (fig. 67, *a*) $Mn_2(CO)_{10}$ şi $Re_2(CO)_8$, structura este deosebită; cei doi atomi metalici Mn sau Re, sînt legaţi direct între ei, şi fiecare la rîndul lor sînt legaţi de 5 grupe CO.

Carbonilul de dicobalt, $Co_2(CO)_8$ are o structură în spaţiu formată din 2 bipiramide trigonale care au comun o latură şi probabil şi o legătură

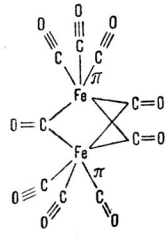


Fig. 66. Structura $Fe_2(CO)_9$.

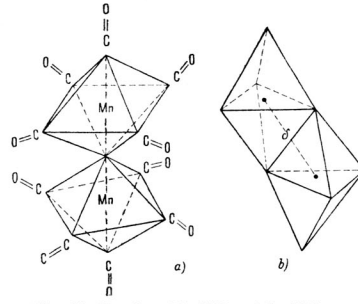


Fig. 67. Structura $Mn_2(CO)_{10}$ şi $Co_2(CO)_8$.

între atomii de Co (fig. 67, *b*). La derivaţii carbonililor metalici se mai constată şi valenţe neuzuale pentru atomii metalici. De exemplu, în $[Fe(CO)_4]^{2-}$ şi $[Co(CO)_4]^-$, valenţele -2, respectiv -1.

Totodată aceşti ioni sînt *izoelectronici* cu $Ni(CO)_4$:

	$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[Co(CO)_4]^-$	$Ni(CO)_4$
NAE:	$26 + 8 + 2 = 36$	$27 + 8 + 1 = 36$	$28 + 8 = 36$

Tot aşa $[Cr(CO)_5]^{2-}$ şi $[Mn(CO)_5]^-$ izoelectrici cu $Fe(CO)_5$

NAE: $24 + 10 + 2 = 36$ $25 + 10 + 1 = 36$ $26 + 10 = 36$

Hidrogeno-carbonilii au moleculele tetraedrice ca şi $Ni(CO)_4$, iar H, foarte probabil, este legat de metal şi sînt izoelectronici cu carbonilii monomoleculari.

$H_2[Cr(CO)_5]$	$H_2[Fe(CO)_4]$	$K_2[Pt(CO)_2]$
$Cr(CO)_6$	$Fe(CO)_5$	$Ni(CO)_4$

10.2. NITROZILII METALICI

În afară de combinaţiile complexe care conţin în molecula lor NO (de exemplu, nitroprusiaţii) $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$ sau $[Ru(NH_3)_4(NO)(H_2O)]Cl_3$ şi $[Ru(NH_3)_5NO]Br_3$, metalele tranziţionale dau combinaţii cu NO asemănătoare cu carbonilii.

Structura grupei NO, care se poate prezenta şi ca un radical liber $:\dot{N} = \ddot{O}:$ pentru avea structura: $:N\equiv O:$, (asemănătoare cu a CO $(:C\leftleftharpoons O:)$, după P a u l i n g). În acest caz se înţelege că NO poate da combinaţii

asemănătoare cu carbonilii metalici sau compuşi de forma generală $M(NO)_nX$ (X = halogen). De exemplu:

$Fe(NO)_4$ fertetranitrozil	$Fe(NO)Cl$	sau dimeri
sau $(NO^+)[Fe(NO)_3]^-$	$Co(NO)Cl$	
$Fe(NO)_2(CO)_2$		
$Fe_2(NO)_4I_2$ sau $Fe(NO)_2I$		
$Ru(NO)_4$	$Ni(NO)Cl$	chiar tetramer

Stabilitatea lor scade de la Fe → Co → Ni, dar după natura halogenilor, iodurile sînt mai stabile decît bromurile şi acestea mai stabile decît clorurile, pentru acelaşi atom metalic.

Capitolul 11

COMBINAȚII ORGANOMETALICE

11.1. ASPECTE GENERALE

Sub numele de combinații organometalice se cuprind acele substanțe în care există legătură directă între metal și carbon dintr-o hidrocarbură. În sens mai general, compuși organometalici au legături directe între atomii de carbon și un element de electronegativitate mai slabă, cum sînt B, As și Si. De exemplu, trimetilborul $(CH_3)_3B$, este un compus considerat organometalic, dar trimetilortoboratul, $B(OCH_3)_3$, nu mai poate fi considerat la fel, deoarece nu posedă legături directe B—C. Deci, dacă legătura dintre radicalul hidrocarbonat la metal sau B, As și Si, se face prin intermediul unui atom de O, N sau S, compușii respectivi nu mai pot fi clasificați ca organometalici. Dar $(C_2H_5)B(OC_2H_5)_2$ este un compus organometalic.

În general, nici carburile metalice, cianurile complexe sau carbonilii, nu sînt considerați combinații organometalice deși au legături directe M—C, dar aceștia pot servi ca punct de plecare pentru obținerea compușilor organometalici incluzînd radicali hidrocarbonici.

Compuși cum sînt $(C_2H_5)_4Pb$ sau $(C_2H_5)_3SiH$ sînt compuși organometalici simpli, spre deosebire de compuși ca C_6H_5MgBr sau $(C_4H_9)_2SnCl_2$, care sînt considerați compuși organometalici micști.

În compușii organometalici se pot deosebi trei tipuri de legături: legătură ionică, legătură covalentă și legătură π -covalentă.

Legătură ionică. Radicalii hidrocarbonați, încărcați negativ, se atașază cationului metalic prin forță electrostatică. De exemplu, compușii organosodici sînt tipuri cu legătură ionică, prezentîndu-se ca substanțe solide, incolore, electroliți în stare topită și insolubili în solvenți nepolari. Compușii alchilsodici sînt mai pronunțat ionici, deci mai puțin covalenți, decît cei ai litiului. În compușii alchilmetalici, legătura metal-carbon devine mai covalentă cu cît lanțul de carboni este mai lung.

Legătura σ-covalentă, rezultată prin suprapunerea unui orbital de la M cu altul de la carbon, avînd fiecare cîte un singur electron, se manifestă la compușii organometalici ai metalelor netranziționale. Polaritatea legăturii depinde de diferența dintre electronegativitățile M și C, de orbitalii

disponibili ai metalului, de polarizabilitatea norului electronic și de cerințe sterice.

Legătura π -covalentă apare în compușii organometalici ai metalelor tranziționale. De exemplu la ferocen $(C_5H_5)_2Fe$, și combinații asemănătoare cu structură „sandwich" sau cei formați cu olefine, diene, cum ar fi butadienfiertricarbonil, $C_4H_6Fe(CO)_3$, sau cu molecule aromatice. La aceste combinații, legăturile se formează prin suprapunerea parțială a electronilor π ai legăturii duble sau ai inelului aromatic, cu orbitalii *d* neocupați ai metalului.

În anii din urmă se studiază foarte mult complecșii din această clasă și mulți autori îi condiderâ ca făcînd parte dintre substanțele organice. O clasă de asemenea *complecși* sînt studiați sub numele general de *metalocene*, derivat de la *fero-cen*, primul care a fost sintetizat de către P. L. Pauson și numit de Woodward *ferocen*.

Pauson a trecut vapori de ciclopentadienă peste fier redus la 300°, rezultînd fier-bis-ciclopentadienil (ferocen).

Ferocenul, cristale galben-portocalii (p.t. °.174° și p.f. ° 249°), este solubil în solvenți organici. Este extrem de stabil pînă la 470°C și în soluții apoase de HCl sau NaOH, nu se descompune nici la fierbere.

Structura lui a fost stabilită cu ajutorul razelor X, difracție electronică, IR și Raman și este numit și complex „sandwich". Atomul de Fe este situat central, între cele două inele ciclopentadiene paralele, la egală distanță de cei 10 atomi de carbon (fig. 68). Ferocenul este neutru, cele 2 sarcini pozitive ale ionului Fe^{2+} neutralizează sarcinile negative ale ionilor de ciclopentadienil. Prin oxidare formează cationul de *ferociniu* $[Fe(C_5H_5)_2]^+$, *albastru* și dă săruri solubile în apă.

Anionul ciclopentadienil formează complecși similari, adică metalocene și cu alte metale tranziționale: Ti, V, Cr, Mo, Co, Ni, Ru, Rh, Ir etc. Cu benzenul, în afară de $[Cr°(C_6H_6)_2]$ și cationul $[Cr(C_6H_6)_2]^+$, se formează complecși și cu V°, Fe (II), Mo°, W° etc.

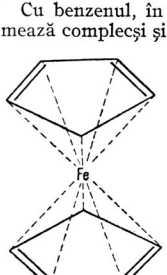


Fig. 68. Structura ferocenului $(C_5H_5)_2Fe$.

Se obțin și complecși cu benzen și carbonil;

$$Cr(C_6H_6)_2 + Cr(CO)_6 \xrightarrow{220°} 2(C_6H_6)Cr(CO)_3.$$

Tot așa reacționează și toluenul, xilenii, mezitilenul, Cl^- și $F-C_6H_5$, anisolul, anilina, benzoatul de metil etc., formînd substanțe cristalizate și stabile.

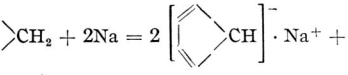
Complecșii „sandwich" sînt diamagnetici. Între electronii aromatici și orbitalii *d* ai metalului, se formează covalențe.

Mulți complecși din această clasă au configurația de gaz inert. De exemplu: în $Cr(C_6H_6)_2$ sau $Fe^{II}(C_5H_5)_2$, la care numărul atomic efectiv este 36(Kr): $24 + (2 \times 6) = 36$. De aceea s-a admis că legăturile

metal-carbon, din acești complecși, sînt legături hibride d^2sp^3, la fel ca în complecșii octaedrici.

Influența metalului însuși asupra legăturii în compușii organo-metalici se poate remarca observînd diferite tipuri de derivați ciclopentadienilici.

Datorită caracterului anionic al inelului ciclopentadienil se formează compuși organometalici, tipic ionici, cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase. De exemplu:



reacția avînd loc în benzen sau amoniac lichid. Acest compus, C_5H_5Na, este efectiv ionic, deoarece nu se dizolvă în solvenți nepolari și este hidrolizabil.

În compușii de Si, Sn, Pb cu ciclopentadienil, $C_5H_5SiCl_3$, $(C_5H_5)_2Sn$ și $(C_5H_5)_2Pb$, legătura se formează prin localizarea parțială a legăturii σ, M—C, la care participă o pereche de electroni. Ciclul C_5H_5— își păstrează caracterul dienic, compușii sînt diamagnetici, au momente dipolare puțin cam mari și în soluții benzenice sînt monomeri. Ei au structură „sandwich", dar planurile inelelor $C_5H_5^-$, nu sînt paralele, înclinîndu-se reciproc unul spre altul.

În derivații ciclopentadienilici ai metalelor tranziționale, în ferocene, legăturile sînt complet delocalizate. $(C_5H_5)_2Mn$ face excepție, fiind esențial ionic $(C_5H_5^-)_2Mn^{2+}$, după cum rezultă din spectrul IR și proprietățile sale magnetice. Aceasta s-ar datora marii stabilități conferită de orbitalii *d* ocupați pe jumătate (Mn^{2+} este un ion d^5).

11.2. METODE DE PREPARARE ALE COMPUȘILOR ORGANO-METALICI, PROPRIETĂȚI

Astăzi se cunosc multe și diferite metode de sinteză ale compușilor organometalici, diferențiindu-se întrucîtva cele pentru metalele netranziționale, față de metodele de obținere ale compușilor organometalici ai metalelor tranziționale. Vom menționa cîteva, pentru obținerea compușilor respectivi ai metalelor netranziționale:

Substituirea halogenilor din derivații halogenați ai hidrocarburilor cu metal

$$C_2H_5I + 2Na = C_2H_5Na + NaI$$

$$2CH_3Cl + Sn \xrightarrow{\text{sub presiune}} (CH_3)_2SnCl_2$$

rezultat prin interpunere;

— prin schimbul metalului:

$$R_2Zn + Ca = R_2Ca + Zn;$$

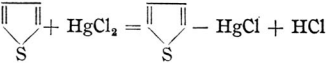
— prin schimb alchil-halogen:

$$4RLi + GeCl_4 = R_4Ge + 4LiCl;$$

— utilizînd reactivi Grignard:

$$2RMgI + BeCl_2 = R_2Be + MgI_2 + MgCl_2;$$

— schimb de hidrogen-metal:



— α-olefinele pot servi în special ca reactivi de sinteză pentru prepararea compușilor organometalici ai Al, B și Si:

$$AlH_3 + 3CH_2=CH-R \xrightarrow{120-150^\circ} (R-CH_2-CH_2)_3Al;$$

— cu nitrometan și halogenuri metalice:

$$GeCl_4 + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{catalizat. Cu}]{-60^\circ} Cl-CH_2-GeCl_3 + N_2;$$

Metoda electrolitică se aplică și industrial; de exemplu, se obține $(C_2H_5)_4Pb$ prin electroliza $Na[AlF(C_2H_5)_3]$, între catod de Al și anod de Pb.

Proprietățile compușilor organometalici ai elementelor netranziționale se caracterizează prin unele reacții tipice. Astfel acești compuși se oxidează spontan în aer sau în oxigen. Hidrogenul și acizii halogenici pun în libertate hidrocarbura:

$$C_6H_5K + H_2 = C_6H_6 + KH$$

$$(C_2H_5)_2Mg + 2HX = 2C_2H_6 + MgX_2$$

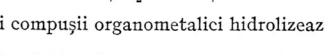
Halogenii rup legătura M—C și refac derivatul halogenat al radicalului

$$RM + I_2 = RI + MI.$$

Sub acțiunea apei compușii organometalici hidrolizează și se reface hidrocarbura:

$$(C_2H_5)_3Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3C_2H_6.$$

Cei mai mulți compuși organometalici cu legătură σ-covalentă, formează compușii de adiție cu compuși organici ce conțin legături nesaturate, cum sînt $>C=C<$, $>C=O$ și $-C\equiv N$ (olefine, aldehide, cetone, nitrili).



$$(C_2H_5)_3Al + 3(CH_2=CH_2) \rightarrow [C_2H_5(C_2H_4)]_3Al.$$

Aceste reacții sînt catalizate de halogenurile de titan. Cele menționate sînt numai cîteva dintre proprietățile speciale ale compușilor organometalici. Reactivitatea lor crește în grupele principale (I, II, III) de sus în jos, și descrește în același sens pentru elementele din grupele secundare. Compusul cel mai puțin reactiv din subgrupa principală este mai reactiv decît compusul cel mai reactiv din subgrupa secundară ($R_2Be > R_2Zn$).

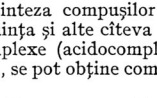
În grupele V, VI și VII reactivitatea descrește coborînd în subgrupele principale și crește în același sens în subgrupele secundare. Pentru elementele din grupa a IV-a, reactivitatea variază neregulat.

În perioade, reactivitatea se manifestă în sensul următor:

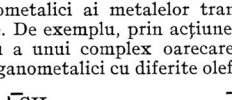
$$RNa > R_2Mg > R_3Al \text{ și } R_3As < R_2Se < RBr.$$

Compușii simetrici, R_2M, sînt mai puțin reactivi decît cei nesimetrici, RMR'. Natura solvenților poate determina reactivitatea prin formare de specii solvatate.

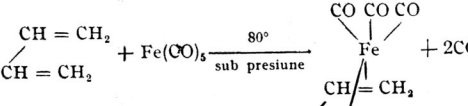
Pentru sinteza compușilor organometalici ai metalelor tranziționale se pot întrebuința și alte cîteva metode. De exemplu, prin acțiunea unei halogenuri complexe (acidocomplex) sau a unui complex oarecare, cum ar fi un carbonil, se pot obține compuși organometalici cu diferite olefine:



și



Aici este interesant faptul că legătura dublă a olefinei este perpendiculară pe aranjamentul planar, aproximativ în pătrat, al restului moleculei. Tot așa:



După M. J. S. Dewar (1951) se consideră că în complecși legătura olefină-metal se scindează într-o componentă σ și o componentă π, Prima provine din suprapunerea parțială a orbitalului π de legătură plină a olefinei cu orbitalul vacant al metalului. De exemplu, în complecșii Pt-olefină, J.Chatt și L. A. Duncanson (1953) arată că legătura σ este formată prin suprapunerea parțială a orbitalului π de la olefină cu un orbital hibrid $5d\,6s\,6p^2$ vacant de la Pt, iar legătura π, rezultă prin suprapunerea parțială a unui orbital hibrid $5d\,6p$ cu orbitalul π^* de antilegătură de la olefină, care nu este ocupat de electroni în molecula de olefină liberă. Acești orbitali π^* au proprietăți de simetrie care sînt favorabile suprapunerii parțiale

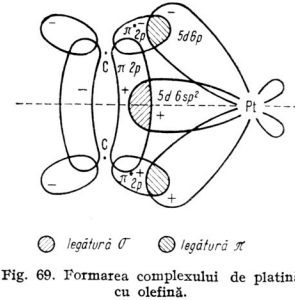


Fig. 69. Formarea complexului de platină cu olefină.

cu un orbital *d* pur, adică neocupat al metalului, sau *dp*-hibrid (fig. 69).

Complexul format reduce densitatea electronilor din orbitalii de legătură ai olefinei, slăbește dubla legătură, adică descrește caracterul sp^2 și crește caracterul sp^3 în atomii de carbon corespunzători. Aceasta se recunoaște în spectrul IR prin descreșterea frecvenței de alungire a legăturii duble C = C, cu deplasare spre numere de undă mai mici.

Pe de altă parte, în compușii aromatici (arenici), cum este crom-dibenzenul, $[Cr(C_6H_6)_2]$, orbitalii π ai benzenului nu sînt localizați, ci se extind pe ansamblul moleculei. Deci nu se poate afirma că fiecare din cele trei duble legături ale fiecărui ciclu benzenic formează o legătură cu orbitalii *d* ai metalului.

Utilizări. Cel mai important compus organometalic fabricat industrial este tetraetilplumbul, $(C_2H_5)_4Pb$, utilizat ca antidetonant la motoarele cu ardere internă. Adesea în procesele de cataliză se formează compuși organometalici ca faze intermediare, dar procesele acestea sînt foarte complicate și lămurirea lor este dificilă. Totuși, o serie de compuși organometalici se întrebuințează pentru catalizarea unor reacții de importanță practică. Astfel, butilsodiu este folosit pentru a cataliza reacții de polimerizare, cum ar fi conversia butadienei în cauciuc buna; alchillitiu pentru producerea elastomerilor (de exemplu, policlorură de vinil plastifiată ș.a.) din alchene și diene. $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ se utilizează la polimerizarea etilenei.

Formarea intermediară a compușilor organometalici are loc și în procesul de oxidare a olefinelor. De exemplu: $R-CH = CH_2$ se oxidează la $R-CH_2 \cdot CHO$ în prezența apei și a $PdCl_2$. Obținerea alcoolilor superiori ($C_6 \ldots C_9$) trecînd prin treapta de aldehidă, izomerizarea olefinelor și cicloolefinelor etc. sînt reacții catalizate în mediu omogen, avînd ca faze intermediare un compus organometalic.

11.3. CLATRAȚI ȘI COMBINAȚII CLASTER

Clatrații sînt substanțe care prin cristalizare formează o rețea aproximativ ca un fagure (prin legături de hidrogen), iar în golurile acestei rețele sînt incluse moleculele altor substanțe ca într-o cușcă.

Numeroși hidrați ai substanțelor simple (gaze rare, halogeni, unii halogenoderivați cu moleculă mică — CH_3Br, CH_3J, C_2H_5Cl, $CHCl_3$, SO_2, SH_2 etc.) formează cristale cubice. De exemplu, așa sînt hidrații $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $Br_2 \cdot 8H_2O$.

Tot așa, β-chinolul (o-dihidroxibenzen, în formă cristalină β: o-$C_6H_4(OH)_2$) formează clatrați cu Ar, Kr, Xe, O_2, NO, CH_4, SO_2, HCl, HBr, HCN H_2S, CH_3OH, avînd ca formulă generală $[C_6H_4(OH)_2]_3 \cdot X$ în care X este molecula inclusă. De exemplu, soluțiile de chinol în apă sau în alcool, la presiune de 10—40 atmosfere, includ de kriptonul formînd cristale lungi de 1 cm. Din aceste cristale, kriptonul se pune în libertate prin dizolvare sau prin încălzire. Prin formare de clatrați-hidrați se poate separa Ar de Ne sau se poate îmbogăți Xe față de Kr.

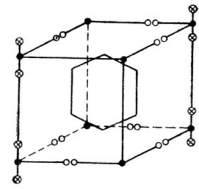


Fig. 70. Structura clatratului $Ni(CN)_2NH_3(C_6H_6)$.

O altă clasă de clatrați se poate obține cu ioni de tetraalchilamoniu sau trialchil-sulfoniu. De exemplu:

$$[(n\text{-}C_4H_9)_4N](C_6H_5CO_2) \cdot 39{,}5\ H_2O \text{ sau } [(n\text{-}C_4H_9)_3S]F \cdot 20H_2O.$$

Soluția amoniacală de $Ni(CN)_2$ prin cristalizare include benzen sau substanțe asemănătoare. Se formează clatrați de forma $[Ni(CN)_2NH_3]C_6H_6$ (fig. 70) din care se poate obține benzen de puritate 99,99%.

Combinațiile anorganice care pot să prindă în „cușcă" alte molecule sînt zeoliții cristalini (aluminosilicați) care sînt cunoscuți și sub numele de „site moleculare".

În afară de purificarea anumitor substanțe gazoase sau ușor volatile, compușii clatrați pot fi utilizați pentru studiul anumitor proprietăți ale moleculelor izolate, în condiții care nu se pot realiza în mod obișnuit. De exemplu, susceptibilitatea magnetică a O_2 sau NO, incluse în clatrați cu β-chinol, a putut fi măsurată la temperatura de 1—20°K.

Prin formarea unor clatrați se pot include selectiv derivații dextrogiri sau levogiri, care nu pot fi separați altfel ș.a.

Combinații claster. (Cluster, în engleză înseamnă ciorchine sau îngrămădire). Dihalogenurile unor elemente metalice tranziționale nu corespund formulelor empirice simple, cum ar fi $MoCl_2$, ci unei structuri mult mai complicate formulată ca un polimer, Mo_6Cl_{12}, în care există cationul $[Mo_6Cl_8]^{4+}$. Acest cation complex are configurație cubică, cu atomii de Cl în cele opt colțuri și atomii de Mo pe cele șase fețe ale cubului (fig. 71). Ioni asemănători cu $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ sînt cunoscuți ca ioni clasteri. În astfel de combinații atomii metalici formează un poliedru de care se leagă diferiți liganzi (halogeni, CO, O_2 etc.). În special Nb, Ta, Mo,

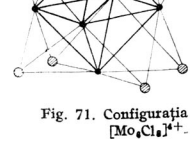


Fig. 71. Configurația claster a $[Mo_6Cl_8]^{4+}$.

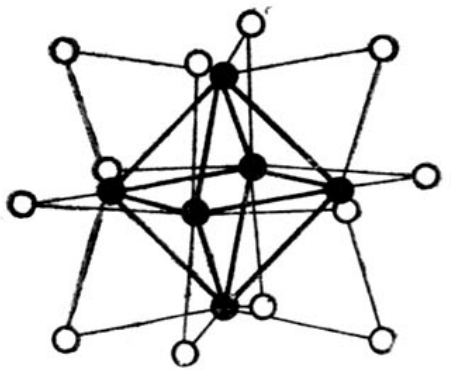


Fig. 72. Structura claster a $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$.

W, Rh, Pt ..., formează asemenea molecule, caracterizate printr-o mare energie de sublimare. Exemple:

$[Mo_6Cl_8]Cl_4 \cdot 8H_2O$	$[(CH_3)_4N]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]$
$[Mo_6Cl_8]Br_4 \cdot 6H_2O$	$[(CH_3)_4N]_2[(W_6Cl_8)Cl_6]$
$[Mo_6Cl_8]J_4 \cdot 6H_2O$	$[Mo_6Br_8]^{4+}$, $[W_6Cl_8]^{4+}$
$[Nb_6C_{12}]^{2+}$,	$[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$, $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$

La fel și carbonilii polinucleari: $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_6(CO)_{10}$, $[Co_2(CO)_6C_2(C_6H_5)_2]$, $Co_4(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $[HFe_3(CO)_{11}]$, $[Fe_3(CO)_{11})]^{2-}$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ sînt considerați tot clasteri.

Legăturile metal-metal nu sînt încă pe deplin lămurite. Probabil distanțele M—M sînt mult mai mici decît în metalele pure. Legăturile M—M, în clasteri sînt probabil covalente cu energie foarte mare. Ei au un număr maxim de electroni împerechiați sau conțin un singur electron stingher, dar în general sînt diamagnetici. Unii liganzi se substituie foarte greu. De exemplu, în Mo_6Cl_{12}, opt din numărul atomilor de clor nu pot reacționa.

Grupele de șase M sînt aranjate octaedric, dar structura cationilor $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ și $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$, la fel și de tantal, este diferită (fig. 71 și 72), deși în ambele feluri de ioni există 12 legături M—M și 24 legături M—Cl. În $Rh_6(CO)_{16}$ atomii de Rh formează un octaedru, iar de fiecare atom de Rh se leagă cîte 2CO, iar alții 4CO sînt legați fiecare de cîte 3Rh.

Pentru complexul $Cs[ReCl_4]$ s-a dovedit că există ionul $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ în care cei 3Re sînt aranjați în triunghi, fiecare fiind heptacoordinat, așa cum se vede în figura 73. Un triunghi de trei atomi metalici se găsește și în compușii $Zn_2Mo_3O_8$, Nb_3Cl_8 etc.

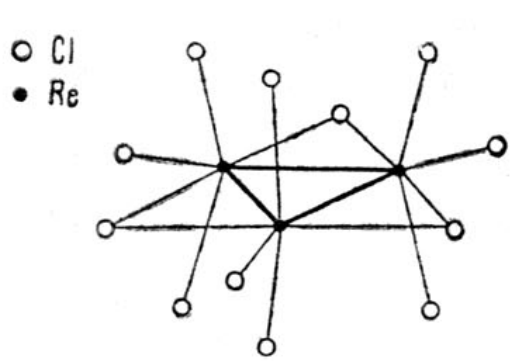


Fig. 73. Structura claster a $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

În general, oxidanții puternici degradează clasterii.

$[(CH_3)_4N]_2[(W_6Cl_8)Cl_6]$ atacă apa ca un reducător puternic, punînd în libertate hidrogen.

Unii dintre clasteri pot da produși de adiție:

$[Mo_6Cl_8]Cl_4 \cdot 2C_5H_5N$, $[Mo_6Cl_8]J_4 \cdot 6Py$, $[(Mo_6Cl_8)L_6](ClO_4)_4$ în care $L = (CH_3)_2SO$ sau $(CH_3)_2NCHO$, $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ etc.

ELEMENTE METALICE CU ELECTRON DISTINCT ÎN ORBITALUL *ns*

Capitolul 12

METALELE ALCALINE

Această subgrupă din sistemul periodic este formată din elementele *litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu* şi *franciu.* Structura electronică a atomilor lor este redată în tabela 47.

Tabela 47

Structura electronică a metalelor alcaline

	K	L	M	N	O	P	Q	Caracteristica
$_{3}Li$	$1s^2$	$2s^1$						He $2s^1$
$_{11}Na$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^1$					Ne $3s^1$
$_{19}K$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6$	$4s^1$				Ar $4s^1$
$_{37}Rb$	$1s^2$	$2s^2P^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6$	$5s^1$			Kr $5s^1$
$_{55}Cs$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^6$	$6s^1$		Xe $6s^1$
$_{87}Fr$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^6$	$7s^1$	Rn $7s^1$
								$n\ s^1$

În ultimul strat al atomilor lor, în orbitalul *ns*, se află un singur electron. În celelalte straturi (substraturi) toţi orbitalii sînt ocupaţi cu cîte doi electroni cu spin opus şi formează învelişuri ca ale gazului rar precedent în sistemul periodic. Datorită ecranizării nucleului lor atomic de către aceste învelişuri, electronul din stratul exterior, ns^1, numit şi *electron de valenţă,* este slab reţinut şi necesită o *energie de ionizare* mică pentru a fi îndepărtat din edificiul atomului. Energia necesară îndepărtării unui al doilea electron este comparativ mare şi de aceea aceste elemente formează numai ioni monopozitivi M^+. În acelaşi timp, *afinitatea pentru electron* a acestor elemente este nulă, iar *electronegativitatea* lor este cea mai mică faţă de toate celelalte elemente, cu excepţia gazelor rare.

Chimia metalelor alcaline se referă în mod esenţial la combinaţii ionice.

12.1. ISTORIC

Ca săruri, NaCl este cunoscută din cele mai vechi timpuri. Numele de *natriu* derivă de la *natron*, nume dat de alchimiști carbonatului de sodiu natural. Numirea de *soda* (Na_2CO_3), de unde *sodiu*, apare în scrierile lui Djabir (Geber), în secolul al VIII-lea. Potasiul a fost cunoscut întîi ca sare rezultată la evaporarea apei filtrate prin cenușă de plante, deci K_2CO_3. Numele de *potasiu* derivă de la Pott-Asche (cenușă de oală), adică sarea rămasă la evaporarea leșiei din cenușa de lemn. *Kalium* derivă din numirea arabă *al Kaljan*, ce înseamnă cenușă de plante.

Lavoisier a prevăzut existența sodiului și potasiului în carbonații și hidroxizii respectivi. Arfvedson (1817) a admis existența unui nou oxid alcalin în *petalită* și ca element, ulterior, a fost numit *litiu*, de la *litos* = piatră.

Primul element descoperit pe cale spectrală de către R. Bunsen și H. Kirchhoff (1860) a fost *cesiul*, dintr-un rezidiu rezultat prin evaporarea unei ape minerale. Numirea elementului vine de la *caesius*, ce înseamnă albastru cenușiu, după liniile caracteristice din spectru. Aceiași autori au descoperit, tot pe cale spectrală (1861), și *rubidiul*, numit astfel după linia caracteristică din spectru, *rubidus*, adică roșu închis.

12.2. STAREA NATURALĂ

Metalele alcaline sînt foarte răspîndite sub formă de silicați dubli, cu aluminiu, plus o serie de alte elemente metalice în cantități variabile.

Litiul se găsește în *petalită* (Li,Na) $[AlSi_4O_{10}]$ în *spodumen*[1] (Li,Na)$[AlSi_2O_6]$, *lepidolit* $Li_2(F,OH)_2$ $[Al_2SiO_3)_3]$ și alte minerale din S.U.A., iar în unele ape minerale se află sub formă de $LiHCO_3$.

Sodiul se găsește, în primul rînd, ca NaCl sub formă de *sare gemă*, în depozite saline sau dizolvată în apele curgătoare, în apele mărilor și oceanelor, unde ajunge pînă la o concentrație de 2,7—3,5%, sau soluție aproape saturată ca în Marea Moartă.

La noi în țară, există depozite de sare gemă în salinele de la Tg. Ocna, Slănic Prahova, Ocnele Mari, Ocna Sibiului, Ocna Mureș, Ocna Dej, Turda, Cacica etc. Depozite de sare gemă se găsesc și în Polonia la Wieliczka, în Germania la Stassfurt, în U.R.S.S. la Solikamsk (Ural), în Ucraina etc.

Sodiul se mai găsește și în alte minerale: *albit* $Na[AlSi_3O_8]$, *salpetru de Chili* $NaNO_3$ și de asemenea, în organismul animalelor etc.

Potasiul se află mai ales sub formă de silicați, de exemplu ca *ortohlas* $K[AlSi_3O_8]$ în multe roci sau și săruri solubile în: *sylvină* KCl, *carnalită* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *kainită* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, *schönită* $K_2SO_4 \cdot MgSO \cdot 6H_2O$ ș.a. Aceste săruri se află în depozitele saline de la Stassfurt (Germania), Solikamsk (U.R.S.S.), Alsacia (Franța), S.U.A. Potasiul se găsește și în organismele plantelor (mai ales în sfecla de zahăr, tutun, cartofi și cereale).

Rubidiul însoțește potasiul, uneori în sare gemă; în carnalită se găsește aproximativ 0,02%, iar în lepidolită ajunge pînă la 3—5% Rb_2O.

Cesiul este și mai rar decît rubidiul, însoțindu-l. În *polucit*, $Cs[AlSi_2O_6]$, însă, atinge și 30% Cs_2O. Polucitul se găsește în cantitate mică în insula Elba (Italia), apoi în Suedia, S.U.A. și Africa de sud-vest.

Franciu. La început s-a crezut că se găsește în unele minerale de cesiu (polucit, samarskit) aflate în S.U.A, Norvegia, Madagascar. În realitate franciul se formează în filiațiunea de dezintegrare radioactivă a **actiniului.**

Numai în anul 1939, Marie Pereya izbutit să descopere în mod sigur, unul din izotopii franciului în produsele de dezintegrare ale actiniului.

Studiind activitatea preparatelor de Actiniu, special purificate, a observat că, în primele două ore după sfîrşitul purlificării, intensitatea radiaţiilor β creşte cu o perioadă nouă de 21 minute. După 2 ore, activitatea, care se stabilizase, reîncepe să crească încet, conform formării derivaţilor deja cunoscuţi ai actiniului. S-a dedus că elementul activ, descendent al actiniului, care emite radiaţii şi are perioade de 21 minute, este un omolog superior al cesiului şi i s-a dat numele de Ack, iar pleiada 87 a primit numele de *franciu*.

Procesul de dezintegrare se petrece astfel:

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \longrightarrow {}^{223}_{87}\mathrm{Fr} + {}^{4}_{2}\mathrm{He},$$

$$^{223}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow{21\ \text{minute}} {}^{223}_{88}\mathrm{Ra} + \beta^{-},$$

Franciul coprecipită cu Rb şi Cs ca percloraţi şi cloroplatinaţi. Franciul se apropie în proprietăţi cel mai mult cu cesiul.

12.3. OBŢINEREA METALELOR ALCALINE

Metalele alcaline au fost obţinute ca elemente pentru prima dată de către H. Davy (1807) prin electroliza hidroxizilor lor.

Azi metalele alcaline se obţin prin electroliza sărurilor sau amestecului de săruri topite. De exemplu, pentru obţinerea litiului se face electroliza unui amestec de KCl şi LiCl topit, la 450—500 °C. Celelalte metale alcaline se prepară prin electroliza hidroxizilor respectivi topiţi. De exemplu, prin topire, la 330 °C,

$$NaOH = Na^{+} + OH^{-}$$

$$\text{la anod: } 4OH^{-} \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^{-}$$

$$\text{la catod: } 4Na^{+} + 4e^{-} \rightarrow 4Na$$

Rubidiul şi cesiul se pot prepara şi prin reducerea hidroxizilor sau sărurilor lor cu magneziu sau zirconiu, la încălzire:

$$2RbOH + Mg \xrightarrow[\text{de hidrogen}]{\text{în curent}} 2Rb + MgO + H_2O$$

$$Cs_2Cr_2O_7 + 2Zr \xrightarrow[\text{înaintat}]{\text{în vid}} 2Cs + 2ZrO_2 + Cr_2O_3 \quad (\text{volatil})$$

În vid înaintat pot avea loc deplasări şi cu Ca sau CaC_2.

12.4. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE METALELOR ALCALINE

Elementele alcaline sînt metale puţin dense, uşor fuzibile şi volatile şi nu dau soluţii solide metalice. Puţin deasupra punctului lor de fierbere, vaporii acestor metale conţin aproximativ 1% molecule diatomice M_1^1.

Vaporii lor, care în cea mai mare parte sînt monoatomici, sînt paramagnetici (Tabela 48).

Tabela 48

Constantele fizice ale metalelor alcaline

	Li	Na	K	Rb	Cs
Masa atomică	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Energia de ionizare I (eV) (1)	5,39	5,14	4,34	4,18	3,90
(2)	75,61	47,29	31,81	27,36	23,4
Potențial normal E_0V M/M^+	−3,02	−2,71	−2,92	−2,99	−3,02
Raza ionică, M^+ în Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Raza atomică (Å)	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67
Volum atomic	12,9	23,7	45,5	56,1	69,8
Greutate specifică (g/cm^3)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
P.t. °C	180	98	63,5	39	28,5
P.f. °C	1336	883	759	700	670
Structura cristalină	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.
Colorația flacării	roșie carmin	galbenă	violetă	roșu închis (spectru)	albastră (spectru)
Răspîndirea în %	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 40$	$2 \cdot 35$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Vaporii metalelor alcaline sînt colorați intens: la K verzi-albăstrui, la Na purpurii, la Rb și Cs albaștrii-verzui. Soluțiile coloidale sînt colorate la fel, iar cea de Li este brună. Soluțiile coloidale ale acestor metale se pot obține prin pulverizarea lor în arc electric sub un dizolvant inert răcit.

Conductibilitatea lor termică și electrică este mare, înscriindu-se imediat după cele ale Ag, Cu și Au. De exemplu, conductibilitatea electrică a sodiului este 36% din cea a argintului.

În tăietură proaspătă, toate metalele alcaline sînt albe strălucitoare, cu excepția cesiului, care este galben-auriu. Litiul este metalul cu cea mai mică densitate, el plutește pe petrol.

Metalele alcaline se dizolvă în mercur cu degajare de căldură și formează amalgame, care pot fi lichide pînă la solide.

Litiul și rubidiul sînt formate din cîte doi izotopi, iar sodiul și cesiul ar fi elemente pure, formate dintr-un singur izotop; potasiu este format din trei izotopi (tabela 49).

Tabela 49

Proporția izotopilor naturali ai metalelor alcaline

Elementul		Izotopii și proporția lor
6,939	$_{3}Li$	7(92,7%) ; 6(7,3%)
22,9898	$_{11}Na$	23(100%)
39,102	$_{19}K$	39(93,08%) ; 40(0,012%) ; 41(6,908%)
85,47	$_{37}Rb$	85(72,8%) ; 87(27,2%)
132,905	$_{55}Cs$	133(100%)
223	$_{87}Fr$	223 izotopul cu viața cea mai lungă

Potasiu și rubidiu sînt slab radioactive. ^{40}K emite radiații β^- și γ cu timp de înjumătățire $\tau = 1{,}2 \cdot 10^9$ ani, iar ^{87}Rb, radiații β cu $\tau = 6 \cdot 10^{10}$ ani.

12.5 PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE METALELOR ALCALINE

Din punct de vedere chimic, metalele alcaline formează o grupă foarte omogenă, situîndu-se ca omogenitate în proprietăți, imediat după grupa halogenilor. Litiul are cîteva proprietăți care îl diferențiază de celelalte metale alcaline și îl apropie întrucîtva de magneziu. Această diferențiere se observă și la celelalte metale din perioada a II-a, apropiindu-se în unele proprietăți de elementul al doilea din grupa următoare în sistemul periodic. Astfel avem asemănarea în diagonală :

$$\begin{array}{ccccc} Li & Be & B & C & \\ & \searrow & \searrow & \searrow & \\ Na & Mg & Al & Si & \end{array}$$

Între litiu și magneziu există următoarele asemănări :
1) cînd metalul arde se formează oxid normal și nu peroxid ;
2) se formează carburi și nitruri prin combinare directă a elementelor ;
3) carbonații și fosfații sînt greu sau practic insolubili ;
4) solubilitatea clorurilor în solvenți organici (alcool, acetonă, ester) ;
5) hidratarea ionilor ;
6) ușoară descompunere termică a carbonatului și azotatului.

Dintre metalele alcaline cele care se aseamănă în proprietăți cel mai mult sînt K, Rb și Cs, iar proprietățile sodiului se apropie de cele ale calciului.

Metalele alcaline se ionizează ușor. Ionii formați au o singură sarcină pozitivă, cu un înveliș exterior electronic stabil ca al gazului rar precedent, format din opt electroni, iar la litiu din doi electroni. Ele sînt cele mai tipice elemente metalice, lipsite de capacitatea de a accepta electroni. De aceea, metalele alcaline sînt întotdeauna electropozitive monovalente. Odată cu creșterea numărului de ordine în interiorul grupei, electronul de valență este cedat din ce în ce mai ușor și proprietățile metalice se accentuează.

Aceste elemente au activitate chimică foarte mare. Atomii metalelor alcaline cedează un electron ionului H^+ din apă, punînd astfel în libertate hidrogen. Ele descompun apa și alcoolul printr-o reacție exotermică cu degajare de hidrogen, dar puterea lor de reacție este gradată. Astfel, litiul descompune apa fără să se topească, sodiul se topește dar hidrogenul nu se aprinde, în timp ce potasiul reacționează atît de puternic, căldura reacție este mare, încît hidrogenul degajat se aprinde. Rubidiul și cesiul se pot aprinde și în aer umed. Prin descompunerea apei rezultă și hidroxizii corespunzători, care rămîn dizolvați și se manifestă ca baze tari.

Metalele alcaline descompun și gheața chiar la temperaturi foarte joase. De exemplu, sodiul metalic descompune gheața la $-98\,°C$, potasiul la $-105\,°C$ iar cesiul la $-116\,°C$.

Cînd se conduce hidrogen gazos uscat peste un metal alcalin topit, acesta cedează un electron chiar atomului de hidrogen, care *devine astfel ion negativ*, rezultînd *hidrurile* în care hidrogenul are caracter de anion, H^-.

În aer umed, metalele alcaline se acoperă repede cu o crustă de hidroxid, care se carbonatează. Din această cauză metalele alcaline se păstrează sub petrol sau sub ulei de parafină.

Încălzite în aer, metalele alcaline se aprind și ca produs de ardere rezultă peroxidul corespunzător, $M^{I}_{2}O_2$, cu excepția litiului, care formează numai oxidul normal Li_2O.

Combinațiile metalelor alcaline sînt, în mare proporție, ionice. Legături covalente nu se formează decît în măsură foarte redusă între atomii metalici ($\sim 1\%$) și în special în combinațiile organometalice. Cu puține excepții, sărurile lor simple sînt solubile în apă și formează cationi solvatați (hidratați), mai ales sărurile de sodiu, mai puțin cele de litiu și potasiu, iar cele de rubidiu și cesiu sînt anhidre ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Li_2SO_3 \cdot H_2O$, $LiJ \cdot 3H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$, $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, ș.a.). Căldura de hidratare descrește de la ionii de Li^+ spre cei de Cs^+. Litiu, cu cea mai mare energie de ionizare, are un potențial de electrod (potențial normal) relativ slab, datorită căldurii mari de hidratare a ionului. Căldura mare de hidratare a ionului de litiu se datorește dimensiunii sale mici, fără să posede o ecranare eficace a sarcinii nucleare. De aceea litiul în contact cu apa este un agent reducător mai puternic decît cesiul. În stare uscată și în aer uscat însă, se oxidează mai puțin decît celelalte metale din subgrupă. Totodată, litiul formează cele mai multe săruri greu solubile: LiF(0,26%), Li_3PO_4(0,039%), Li_2CO_3(1,5%), apoi perclorații de K, Rb și Cs și hexacloroplatinații respectivi. În soluții apoase, sărurile metalelor alcaline sînt practic complet disociate și ele sînt colorate numai cînd anionul este colorat ($K_2Cr_2O_7$ portocaliu, $NaMnO_4$ violet etc.).

Clorurile metalelor alcaline sînt ușor volatile, colorînd flacăra unui bec de gaz în culori caracteristice (tabela 48). Sărurile metalelor alcaline cu acizii slabi (CO_3^{2-}, CN^-, HS^- ...), hidrolizează în soluții apoase, care reacționează puternic bazic. Hidroxizii metalelor alcaline sînt bazele cele mai tari și, în soluții diluate, tăria lor crește de la LiOH la CsOH.

Metalele alcaline se unesc direct cu hidrogenul, halogenii, oxigenul, sulful, fosforul, carbonul, prin reacții exoterme, aprinzîndu-se spontan (Cs în oxigen, K în fluor sau clor). Litiul se unește direct cu azotul.

Comportarea metalelor alcaline față de dizolvanți neapoși anhidri

Metalele alcaline sînt solubile în amoniac lichid și în unele amine. Soluțiile diluate sînt colorate în albastru, cele concentrate în metal alcalin au culoarea bronzului. Constituția acestor soluții se schimbă cu variația concentrației, astfel:

În soluții extrem de diluate atomii metalici sînt total disociați în *ioni* și *electroni*. Ioni monovalenți pozitivi M^+, sînt înconjurați cu molecule de amoniac, îndreptate cu atomul de azot spre metal. Prin măsurători de rezonanță magnetică s-a pus în evidență existența electronilor „liberi" solvatați. Aceștia formează centre înconjurate cu molecule de amoniac, aranjate cu hidrogenii direcționați către electroni. Soluțiile obținute astfel conduc curentul electric ca soluția unui electrolit.

Pe măsură ce crește concentrația în metal (de la $m/20$ la m) ionii metalici solvatați se asociază în număr mic (2 ... 4) lîngă perechile de electroni ai azotului amoniacal. Dacă concentrația soluției este mai mare decît molară, ionii metalici amoniacați (solvatați) sînt legați împreună cu electronii neîmperechiați, iar conductibilitatea se manifestă ca într-un metal topit.

Aceste sisteme sînt relativ stabile, totuși eliberează foarte încet hidrogen, conform reacției:

$$2M + 2NH_3 \rightarrow 2MNH_2 + H_2$$

Această reacție este inițiată fotochimic și poate fi catalizată de urme de ioni ai metalelor tranziționale. De exemplu, amida de sodiu ($NaNH_2$) poate fi preparată comod la tratarea sodiului cu amoniac lichid în prezența unei cantități foarte mici de $FeCl_3$.

La fel reacționează și aminele dînd soluții cu proprietăți asemănătoare cu cele ale metalelor alcaline în amoniac lichid.

$$Li(s) + CH_3 \cdot NH_2(l) \xrightarrow{50-60°C} LiNHCH_3(s) + 1/2H_2$$

Aceste soluții au putere reducătoare puternică și sînt utilizate în chimia preparativă organică și anorganică.

Destul de stabile sînt soluțiile obținute cu K, Rb și Cs în diferiți eteri, cum ar fi etilenglicoldimetileter, metilipolieteri, tetrahidrofuranul ș.a. Concentrația metalelor alcaline în aceste soluții poate atinge aproximativ 10^{-4} g-atomi/litru și au proprietăți generale asemănătoare cu soluțiile similare în amoniac sau amine. Totuși proprietățile fizice și chimice ale acestor soluții depind de natura solventului. Constanta dielectrică a solventului este de aceeași importanță ca și pentru soluția unui electrolit, adică, de valoarea ei depind forțele de atracție între particulele încărcate opus (în cazul de mai sus fiind vorba de M^+ și electroni).

Paramagnetismul acestor soluții indică prezența electronilor „liberi" solvatați, dar scăderea paramagnetismului pe măsura creșterii concentra-

ției în metalul dizolvat, sugerează, mai ales în cazul electronilor amoniacați, că ei se pot asocia formînd specii diamagnetice, care conțin perechi de electroni. Nu se cunoaște încă exact natura interacțiunii electronilor cu moleculele solventului.

12.6. ÎNTREBUINȚĂRILE METALELOR ALCALINE

Metalele alcaline servesc pentru îmbunătățirea calităților unor aliaje speciale. De exemplu, aliaje de aluminiu sau de magneziu cu metale alcaline sînt rezistente la coroziune și se utilizează în industria avioanelor. Aliaj de beriliu cu litiu se întrebuințează ca dezoxidant la prepararea cuprului, care capătă astfel densitate și conductibilitate mărite. Cantitatea de litiu adăugată la aliaje este relativ foarte mică, 0,05—0,1% Li. Aliaj de plumb cu litiu servește pentru prepararea metalelor de lagăre.

Metalele alcaline, mai ales Na, K dar și Li, servesc ca reducători în multe sinteze organice, fie ca atare fie sub formă de amalgam.

Sodiul și potasiul s-au utilizat mult pentru deplasarea altor metale din combinațiile lor, mai ales din oxizi sau halogenuri. Se întrebuințează încă și astăzi pentru obținerea Ti, Zr, Th, Nb și Ta, ai căror oxizi sînt considerați printre cei mai stabili.

Cu sodiu metalic se obțin alte combinații de sodiu, cum sînt Na_2O_2, $NaNH_2$, NaCN, care la rîndul lor au aplicații practice.

Vaporii de sodiu se utilizează la lămpile monocromatice, deoarece ei dau o lumină galbenă intensă. Natriul, sub formă de C_4H_9Na este unul dintre catalizatorii întrebuințați la fabricarea cauciucului sintetic, iar sodiul topit servește ca lichid schimbător de căldură în unele tipuri de reactori atomici. O foarte mare parte din producția de sodiu este utilizată pentru prepararea aliajului Pb—Na, care este necesar la sinteza tetraetilplumbului, antidetonantul cel mai folosit la motoarele cu ardere internă.

Potasiul, rubidiul și cesiul posedă proprietatea de a emite electroni sub acțiunea radiațiilor vizibile și ultraviolete. De aceea potasiul, dar mai ales cesiul, servesc la fabricarea *celulelor fotoelectrice*, întrebuințate în filmul sonor, televiziune, reglarea automată a mecanismelor, semnalizatoare etc. Fotocelulele cu metale alcaline sînt mai sensibile la lumină decît cele cu seleniu.

Vaporii de cesiu pot servi pentru *propulsie ionică* a navelor cosmice. Pentru aceasta, vaporii de cesiu, trecînd printr-o placă de wolfram (găurită), se ionizează și după accelerarea lor într-un cîmp electric se revarsă printr-o duză, atingînd o viteză de scurgere extraordinar de mare. Vaporii de cesiu sînt utilizați și în *generatoare de curent termoionic*, cu ajutorul cărora căldura poate fi transformată direct în curent electric. Combinațiile metalelor alcaline au nenumărate întrebuințări, în cele mai variate domenii practice.

12.7. IMPORTANȚA FIZIOLOGICĂ A METALELOR ALCALINE

Ionii de Na^+ și K^+ sînt indispensabili pentru viața celulelor vii, ionii de Na^+ fiind mai importanți pentru animale, iar ionii de K^+ pentru plante. Lipsa potasiului din terenurile arabile este dăunătoare pentru dezvoltarea normală a plantelor. De aceea este necesar adaosul îngrășămintelor potasice, alături de cele cu fosfor și azot, la terenurile cultivate timp îndelungat și sărăcite în sărurile respective. Animalele ierbivore simt nevoie de săruri de sodiu (ling sare), din cauza conținutului ridicat de potasiu în plante. Între ionii de K^+ și cei de Na^+ există un antagonism fiziologic. Acțiunea ionilor K^+ este anihilată de ionii Na^+.

În organismul animal și al omului, ionii de Na^+ și de K^+ se găsesc în cantități aproximativ egale. Ionii de K^+ sînt legați de substanțele celulare, de exemplu în globulele roșii din sînge, ionii de Na^+ sînt legați mai ales de lichidele biologice, cum este serul sîngelui. Aici sărurile de sodiu (NaCl, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4) reglează pH-ul și presiunea osmotică a serului. Un om adult are nevoie de aproximativ 5 g NaCl zilnic dar numai de 3 g KCl. În timp ce un exces de ioni Na^+ este indiferent organismului, acesta putîndu-se acomoda și la cantități mai mari, un exces de ioni K^+ devine dăunător. Sărurile de litiu se comportă ca cele de sodiu, iar cele de rubidiu și cesiu, ca cele de potasiu.

12.8. COMBINAȚIILE METALELOR ALCALINE

12.8.1. Hidrurile

Prin încălzirea metalelor alcaline într-un tub, în curent de hidrogen, se formează hidrurile respective, care se depun sub formă de cristale incolore, pe tub, deasupra nacelei în care se află metalul alcalin topit. Hidrurile metalelor alcaline au structura cristalină a NaCl. Hidrura de litiu LiH (p.t. 680 °C) este cea mai stabilă. De fapt, toate hidrurile acestor metale nu reacționează cu O_2, Cl_2 și HCl în stare anhidră. Dar cu apa reacționează :

$$LiH + HOH = LiOH + H_2$$

Hidrura de litiu topită sau chiar încălzită puțin mai jos de punctul ei de topire se disociază electrolitic și conduce curentul electric :

$$LiH \rightleftarrows Li^+ + H^-$$

La încălzire mai sus de temperatura lor de formare, hidrurile metalelor alcaline se descompun. Ele reacționează, de exemplu cu CO_2, astfel :

$$HK + CO_2 = HCO_2K \text{ (formiat de potasiu).}$$

LiH servește pentru obținerea $Li[AlH_4]$ și a altor hidruri metalice.

12.8.2. Halogenuri

Halogenurile pure de sodiu și potasiu nu se prepară ci se extrag, prin cristalizări repetate, din depozitele saline naturale. Clorura de sodiu nu se poate purifica prin cristalizări din soluții apoase, din cauza variației mici de solubilitate de la rece la cald (la 0°C NaCl se solvă 37,9 g în 100 g apă, iar la 100°C, 39,4 g). Se poate obține NaCl foarte pură prin introducerea de HCl gazos într-o soluție apoasă de clorură.

În cristale (fig. 74), NaCl are o rețea cubică cu fețe centrate în care un ion de Na^+ este înconjurat de $6Cl^-$ și invers, un ion de Cl^- este înconjurat de $6Na^+$, situați în vîrfurile unui octaedru, deci număr de coordinare 6. Halogenurile celorlalte metale alcaline cristalizează în același sistem și tip, cu excepția CsBr și CsJ. Rețelele cristaline de tipul NaCl, ale sărurilor metalelor alcaline, diferă între ele numai prin distanțele interatomice:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl(β)
(M—Cl)Å	2,57	2,814	3,14	3,29	3,45

Clorura de cesiu prezintă fenomenul de dimorfism, cristalizînd în două forme, notate α și β. Forma α cristalizează în rețea cubică centrată intern ca și CsI (fig. 75) și este stabilă pînă la 460°, iar forma β are rețea de NaCl și este stabilă peste 460°C. Bromura și iodura de cesiu sînt cristalizate cu rețea cubică centrată intern.

Uneori cristalele de NaCl naturală sînt colorate în albastru datorită sodiului atomic fin dispersat. Această culoare se obține și artificial prin acțiunea sodiului metalic sau a radiațiilor radioactive asupra clorurii de sodiu.

Temperaturile de topire și de fierbere scad [de la NaCl spre CsCl, LiCl nu se încadrează în serie. De exemplu:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
P.t. °C	606	801	768	717	638
P.f. °C	1350	1440	1411	1385	1300

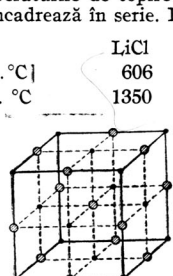


Fig. 74. Rețea cristalină NaCl.

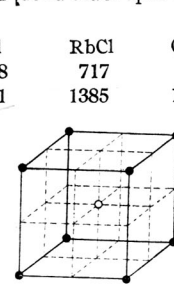


Fig. 75. Rețea cristalină CsJ.

Densitățile vaporilor corespund formulelor moleculare NaCl, KCl ..., deci în stare de vapori halogenurile metalelor alcaline sînt covalente. Iodura de litiu cristalizată formează, în bună măsură, legături covalente (57%).

Bromurile și iodurile metalelor alcaline se separă greu prin recristalizări din soluțiile mume ale clorurilor naturale, dar se pot obține pe alte căi. De exemplu:

$$K_2CO_3 + FeBr_2 = \underset{\text{solubilă}}{2KBr} + \underset{\text{insolubilă}}{FeCO_3}$$

În general, halogenurile metalelor alcaline sînt solubile în apă. Solubilitatea clorurilor în apă variază astfel.:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
0 °C(20 °)g	45,4	37,9	28,2	91,2	185,7/100 g apă
100 °C g	56,7	39,4	56,2	—	

Clorura de litiu este delicvescentă și formează hidrați cu 1, 2 sau $3H_2O$, după temperatură, spre deosebire de celelalte halogenuri ale metalelor alcaline, care sînt anhidre.

$$LiCl \cdot 3H_2O \xrightarrow{-15°C} LiCl \cdot 2H_2O \xrightarrow{+125°C} LiCl \cdot H_2O \xrightarrow{198°C} LiCl$$

Clorura, bromura și iodura de litiu sînt solubile în alcool și eter, ceea ce permite separarea litiului de sodiu, ale cărui halogenuri nu sînt solubile în acești dizolvanți.

Metalele alcaline pot da și o serie de polihalogenuri, de diferite tipuri, cum sînt: M^IJ_3, M^IBr_3, $M^I(JCl_2)$ în care anionii polihalogenici au structură lineară: $(J-J-J)^-$, $(Cl-J-Cl)^-$. S-au izolat și K(JBrCl) sau Cs(JBrF). De asemenea și polihalogenuri de tipul $M^I[JCl_4]$, de culoare roșie-portocalie, cu anionul complex $[JCl_4]^-$ cu structură plan-patrată. Se pot obține relativ ușor cloroplatinații de K, Rb și Cs, greu solubili:

Solubilitate g/100 g(20 °C)	$K_2[PtCl_6]$ 1,12	$Rb_2[PtCl_6]$ 0,141	$Cs_2[PtCl_6]$ 0,07

În anumite condiții de lucru, acești cloroplatinați servesc pentru dozarea gravimetrică a metalelor alcaline respective.

În afară de folosirea sa ca aliment, NaCl este o materie primă industrială de prim ordin, fabricîndu-se cantități foarte mari de clor, acid clorhidric-Na, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. etc. În Republica Socia, listă România, industria produselor clorosodice s-a dezvoltat mult. S-a construit noi fabrici la Turda, Ocna-Mureș, Tîrnăveni, Govora, Borzești, Brăila.

În general din NaCl și KCl se obțin celelalte săruri de sodiu și potasiu, direct sau prin intermediul carbonaților sub acțiunea acizilor respectivi. Sărurile de litiu se obțin din Li_2CO_3. Cristalele de NaCl, KBr, LiF sînt transparente pentru razele ultraviolete sau infraroșii. De aceea se construiesc prisme din aceste săruri, pentru cercetarea anumitor regiuni spectrale

12.8.3. Oxizii metalelor alcaline

Oxidabilitatea metalelor alcaline crește în grupă de la litiu spre cesiu. Căldura degajată la formarea *protoxiziilor*, M_2O, scade de la litiu la cesiu:

	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Kcal/mol	142,3	99,45	86,2	82,9	82,1

La arderea metalelor în oxigen, Li formează Li_2O, sodiul dă peroxid Na_2O_2, iar K, Rb și Cs formează superoxid MO_2. În aceste tipuri de oxizi se deosebesc anionii O^{2-}, O_2^{2-} și O_2^- sau $[:\ddot{O}:]^{2-}$, $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^{2-}$ respectiv $[\ddot{O}=\ddot{O}\cdot]^-$.

Pentru a se obține oxizii alcalini normali (protoxizii), oxidarea se face la presiune redusă, deci într-o cantitate insuficientă de oxigen și se separă excesul de metal prin distilare în vid.

Li_2O se poate obține și prin calcinarea LiOH, Li_2CO_3 sau $LiNO_3$ într-un curent de hidrogen, la 800°C. Oxizii normali ai celorlalte metale alcaline se pot obține prin diferite alte procedee:

$$Na_2O_2 + 2Na \rightarrow 2Na_2O; \quad NaOH + Na \rightarrow Na_2O + 1/2H_2.$$

Oxizii metalelor alcaline superioare sînt colorați:

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
alb	alb	slab galben	galben	portocaliu

La fel și peroxizii, dar mai ales superoxizii sînt intens colorați:

KO_2	RbO_2	CsO_2
galben închis	portocaliu	brun

Superoxizii sînt paramagnetici, avînd un moment magnetic de aproximativ $2\mu B$, corespunzînd unui electron celibatar.

Oxidul de litiu reacționează încet cu apa

$$Li_2O + H\cdot OH = 2LiOH.$$

Oxizii normali ai celorlalte metale alcaline reacționează cu apa puternic exotermic, pînă la incandescență, rezultînd hidroxizii respectivi. Cu multă apă rece, peroxizii formează hidroxid și apă oxigenată:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2,$$

obținîndu-se un amestec ce se utilizează ca decolorant. Cu puțină apă, Na_2O_2 reacționează exotermic și se degajă oxigen:

$$Na_2O_2 + H\cdot OH = 2NaOH + {}^1/_2O_2.$$

Superoxizii reacționează cu apa în modul următor:

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O + O_2.$$

Cu monoxidul de carbon formează carbonați:

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3,$$

iar cu CO_2 pun în libertate oxigen, reacție catalizată de puțină sare de cupru ($CuCl_2$):

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2$$
$$2KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + {}^3/_2O_2$$

Superoxizii sînt surse de oxigen și sînt utilizați pentru primenirea aerului în spații închise, pentru aparate izolante de respirație (pompieri, scafandri etc.).

12.8.4. Hidroxizii metalelor alcaline

În afară de acțiunea apei asupra oxizilor și peroxizilor, hidroxizii metalelor alcaline pot rezulta prin acțiunea apei asupra metalelor alcaline; prin caustificare, așa cum se obține NaOH prin caustificarea sodei, Na_2CO_3, la Ocna-Mureș și Govora; prin electroliza soluțiilor apoase ale halogenurilor metalelor alcaline, așa cum se obține NaOH la Turda, Tîrnăveni, Borzești, Rîmnicu Vîlcea și la Brăila.

Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe albe, opace și higroscopice. Au punctul de topire relativ jos:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
p.t. °C	445	328	360	301	272

Încălziți la temperaturi ridicate (la alb) se volatilizează fără descompunere, cu excepția LiOH, care se descompune:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O.$$

LiOH este puțin solubil în apă, ceilalți hidroxizi alcalini se solvă foarte ușor. De exemplu: la 20 °C, 100 ml apă dizolvă 9,6 g LiOH, 109 g NaOH sau 112 g KOH. Dizolvarea hidroxizilor alcalini în apă are loc cu degajare de căldură, datorită hidratării ionilor metalici M^+. Ei formează cristalohidrați. De exemplu, KOH cristalizează cu 1, 2 sau $4H_2O$. Hidroxizii alcalini sînt solubili în alcoolii metilic și etilic.

Hidroxizii alcalini solizi au rețea ionică și prin dizolvare în apă sînt total disociați în ioni, formînd cele mai tari baze, cunoscute. Gradul lor de disociație atinge $\alpha = 0{,}96$ în soluții de 0,01 mol. Disociația nu atinge 100%, din cauza atracțiilor electrostatice dintre ionii de semn contrar, care sînt cu atît mai puternice cu cît soluțiile sînt mai concentrate. Bazicitatea

hidroxizilor alcalini crește odată cu creșterea razei ionice a metalelor de la LiOH la CsOH.

Hidroxidul de sodiu sau soda caustică se întrebuințează în cantitatea cea mai mare la fabricarea săpunului, la mătasea artificială, obținerea celulozei din lemn, mercerizarea bumbacului, rafinarea uleiurilor vegetale și a petrolului, în industria organică (coloranți etc.). Hidroxidul de potasiu este mai scump și este întrebuințat pentru săpunurile moi, pentru uscarea gazelor, absorbția CO_2, la fabricarea aerului lichid, a becurilor electrice etc.

12.8.5. Sărurile alcaline ale acizilor oxigenați

Sărurile metalelor alcaline ale acizilor oxigenați se formează prin acțiunea acizilor respectivi asupra oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților alcalini.

În cantitate mare se fabrică *soda calcinată*, Na_2CO_3, și în mai mică măsură *soda cristalizată* (soda de rufe), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Cel mai utilizat procedeu de obținere este procedeul cu amoniac (Solvay), care se aplică și la noi în țară la Ocna-Mureș și la Govora. Inițial se obține $NaHCO_3$ care este mai greu solubil decît carbonatul normal. Soda calcinată se întrebuințează în mari canități în industria săpunurilor, a sticlei și alte industrii chimice. $NaHCO_3$ se întrebuințează în laboratoare, în medicină, ca praf de copt etc.

Carbonații acizi de Li, K, Rb și Cs sînt mult mai solubili decît cel de sodiu, de aceea carbonații respectivi nu se pot obține prin procedeul amoniacal, ci prin acțiunea CO_2 asupra MOH sau din cenușa de plante (în special K_2CO_3).

Carbonatul de litiu se descompune la încălzire în curent de hidrogen la 800 °C:

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2,$$

ceea ce nu se realizează cu ceilalți carbonați alcalini. Prin dizolvare în apă, carbonații alcalini se hidrolizează. Carbonatul de litiu însă, este cel mai greu solubil și chiar se precipită cu Na_2CO_3 în soluțiile apoase ale sărurilor de litiu solubile. Prin acțiunea CO_2 asupra unei suspensii de Li_2CO_3 în apă, el se dizolvă formînd $LiHCO_3$, o comportare asemănătoare cu a carbonatului de calciu. Carbonații acizi ai celorlalte metale alcaline se pot obține în stare solidă. *Carbonații acizi de rubidiu și cesiu* sînt mai solubili dar mai stabili termic decît cei ai sodiului și potasiului.

Azotatul de litiu se descompune la încălzire ca și azotatul de calciu:

$$4LiNO_3 = 2Li_2O + 2N_2O_4 + O_2$$

în timp ce azotații celorlalte metale alcaline se descompun în azotiți și oxigen:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

utilizați în dezagregările oxidative pe cale uscată.

Azotatii de litiu și sodiu sînt hidratați sau delicvescenți, ceilalți sînt anhidri. De aceea KNO_3 este utilizat pentru fabricarea pulberii negre de pușcă. $NaNO_3$ se găsește și în stare naturală, *salpetru de Chili*, și se întrebuințează pentru obținerea acidului azotic, dar mai ales ca îngrășămînt în agricultură.

Dacă la o soluție apoasă a unei sări solubile de litiu se adaugă *fosfat de sodiu* solubil, se precipită *ortofosfatul de litiu*, Li_3PO_4. Fosfații celorlalte metale alcaline sînt solubili.

Sulfatul de litiu cristalizează ca un monohidrat $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Este nesigur dacă Li_2SO_4 formează *alauni*, cum formează ceilalți sulfați ai metalelor alcaline, de exemplu, $KAl(SO_4)_2\ 12H_2O$. Sulfații de K, Rb și Cs sînt anhidri și izomorfi.

Sulfurile metalelor alcaline. Toate metalele alcaline formează *hidrosulfuri*, MHS, *sulfuri normale*, M_2S și *polisulfuri* de forma M_2S_x, în care x poate să varieze de la 2 la 6. Hidrosulfurile metalelor alcaline se pot prepara prin barbotarea de H_2S în soluții apoase sau alcoolic-apoase ale hidroxizilor respectivi. Astfel se obțin, de exemplu, $NaHS \cdot 3H_2O$ sau $KHS \cdot 0{,}5H_2O$. Aceste hidrosulfuri se pot deshidrata sau chiar topi fără o descompunere accentuată, cu excepția LiHS care este termic nestabilă. Sulfurile normale sau polisulfurile se formează la arderea metalelor în vapori de sulf, prin acțiunea sulfului asupra metalului dizolvat în amoniac lichid, și prin acțiunea sulfului dizolvat în toluen asupra metalului topit.

K, Rb și Cs dau toate polisulfurile M_2S_x în care $x = 2, 3, 4, 5$ sau 6, sodiul dă numai *pentasulfura* Na_2S_5 și litiul numai acele polisulfuri în care $x = 1, 2$ și 4.

Nitrura de sodiu, Na_3N, se poate obține dizolvînd sodiu și azida de sodiu, NaN_3, în amoniac lichid, se evaporă NH_3 și se încălzește:

$$NaN_3 + 8Na = 3Na_3N.$$

Nitrura de sodiu este un corp solid roșu, care se descompune la 150°C în metal și azot. Prin reacționare cu hidrogen se formează hidrură de sodiu și amoniac:

$$Na_3N + 3H_2 = 3NaH + NH_3.$$

Dintre toate elementele alcaline, litiul formează cele mai stabile substanțe cu azot.

12.8.6. **Complecșii metalelor alcaline**

Datorită structurii lor atomice metalele alcaline formează în special combinații cu legături ionice, deci au o tendință redusă de a forma combinații cu legături coordinative. Capacitatea sărurilor alcaline de a forma *cristalohidrați* este maximă la litiu și această capacitate descrește de la Li spre Cs.

Energia de hidratare a ionilor din care se compun halogenurile alcaline este apropiată de energia de rețea a sărurilor respective. Acest fapt determină distrugerea ușoară a rețelei cristaline a sării, sub acțiunea dipolilor apei, formîndu-se concomitent ioni hidratați. Moleculele apei distrug amoniacații nestabili ai sărurilor alcaline, care rezultă prin tratarea directă a sărurilor anhidre cu amoniac. *Acvo-ionii* existenți în stare solidă, își schimbă compoziția prin dizolvare. Compoziția hidraților ionici variază în funcție de concentrație, temperatură, natura anionului etc. În consecință, nu se poate determina cu siguranță numărul de coordinație al acestor ioni, adică numărul moleculelor de apă coordinate direct la ionul central.

Prin tratarea NaJ cu amoniac lichid se formează ionul $Na(NH_3)_4^+$. Substanța corespunzătoare $[Na(NH_3)_4]J$, nedisociată, este un lichid cu stabilitate termică moderată. Îngheață la 3°C și trebuie păstrată într-o atmosferă de amoniac la o presiune redusă. Din spectrele infraroșu și Raman se deduce că ionul $[Na(NH_3)_4]^+$ este tetraedric, iar legătura Na—N se datorește mai ales forței ion-dipol.

De asemenea s-au putut sintetiza mai mulți eteriați cristalini, de exemplu: $[Na\ diglyme_2][Ta(CO)_6]$ sau $[K\ diglyme_3][Mo(CO)_5J]$. În acești complecși notațiile „diglyme" înseamnă dietilenglicol. Combinații asemănătoare se pot obține și cu dimetileterii.

Deși mărimile atomilor și configurațiile lor electronice la elementele alcaline nu sînt favorabile coordinării, totuși se cunosc o serie de complecși, de diferite tipuri dar de stabilitate redusă. În afară de *ammoniacați* și *amminocomplecși*, s-au sintetizat complecși cu aminoacizii, amide, uree, dicetopiperazină, cu alcooli și polialcooli, fenantrolină (fig. 76) etc. De exemplu: $[NaPy_4][Cr(SCN)_4Py_2]$; $[XM^I](^-OOC—CH_2\cdot NH_3^+)\cdot H_2O$, ($M = Li, Na, K, Rb$; $X =$ halogeni, NO_3^- ...); $(CH_3CONH_2)_2MX$; $(H_2N\cdot CO—NH_2)\cdot MX$; $[Na(HOCH_3)]J$

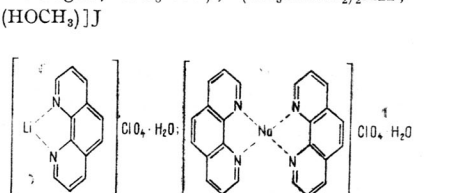


Fig. 76. Formulele structurale ale percloratului de fenantrolină litiu și perclorat de difenantrolină sodiu.

De asemenea se obțin o serie de complecși interni. De exemplu, NaOH reacționează cu aldehidă salicilică, iar produsul format adiționează o a doua moleculă de aldehidă salicilică (fig. 77), formînd un *compus tetracoordinat*. K, Rb și Cs pot forma și *complecși hexacoordinați* (fig. 78, I).

Tot așa, *o*-nitrofenolatul de sodiu adiționează două molecule de aldehidă salicilică, formează complexul (fig. 78, II) hexacoordinat, solubil în toluen și destul de rezistent termic. Se cunosc și compuși de adiție cu SO_2, astfel: $LiJ\cdot SO_2$, $NaJ\cdot 2SO_2$, $KJ\cdot 4SO_2$ ....

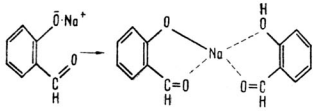


Fig. 77. Formarea Na-disalicilal.

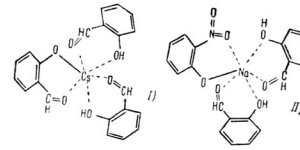
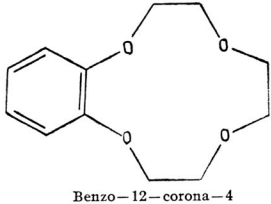


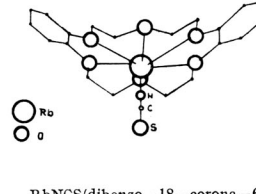
Fig. 78. Cs-trisalicilal şi Na-disalicilal nitrofenolat.

Există unii complexanţi naturali (metaboliţi acizi) sau de sinteză care dau cu metalele alcaline complecşi numiţi *criptaţi* (criptos = ascuns). Ligandul se înfăşoară în jurul ionului M^+, iar complexul format este stabil în prezenţă de apă şi se dizolvă în solvenţi organici (cloroform, benzen...). Aceşti liganzi sînt polieteri macrociclici, numiţi „corona" (benzo—12—corona—4, diciclohexil—18—corona—6 etc.) Macrociclul este format din 12, 15, 18 etc. atomi, incluzînd 4. 5, 6 etc. atomi de oxigen coplanari.

I.



Benzo—12—corona—4



II

RbNCS(dibenzo—18—corona—6)

În complexul II, există raportul 1Rb: 1L, dar două molecule de complex sînt însoţite de o moleculă de ligand: $(L \cdot RbNCS)_2L$. Aceşti liganzi formează şi compuşi „sandwichs", de ex KI (benzo—15—corona—5)$_2$ stabili în soluţie. Dacă în aceşti liganzi se înlocuiesc parţial atomii O cu S sau cu N, se reduce puterea lor de complexare pentru metalele alcaline.

12.8.7. Compuşi organometalici

Între compuşii organometalici ai metalelor alcaline se pot distinge *alchili-* şi *arili-metale* incolori, cu caracter pronunţat covalent şi compuşi organometalici ionici coloraţi şi incolori.

Compuşii organo-metalici din prima grupă se pot obţine prin acţiunea metalelor alcaline asupra derivaţilor halogenaţi alchilici sau arilici, în soluţie benzenică sau de petrol. De exemplu:

$$C_2H_5Cl + 2Li = C_2H_5Li + LiCl$$

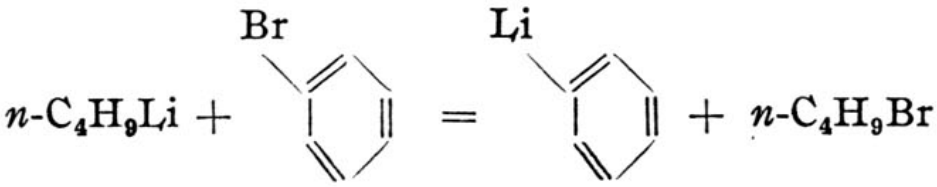
Compuşii litiului, CH_3Li, C_2H_5Li şi C_6H_5Li sînt solizi, dar ceilalţi sînt lichizi la temperatura camerii. Prin analiza spectrală sau cu raze X, s-a

dovedit că aceşti derivaţi organometalici ai litiului sînt polimeri (tetrameri sau hexameri) atît în soluţii în hidrocarburi cît şi în stare de vapori.

Alchil- şi aril-metalii altor metale alcaline sînt incolori, în stare solidă, amorfi şi insolubili în solvenţi organici şi, la fel cu compuşii litiului, sînt termic nestabili, hidrolizează cu apa şi cei mai mulţi dintre ei se aprind spontan în aer (în special cei de litiu). Alchillitiu, RLi formează complecşi solizi cu LiBr sau LiJ, de forma $RLi(LiX)_{1.....6}$, care sînt stabili în aer.

Cu compuşii organometalici ai litiului pot avea loc reacţiile de schimb: metal cu H(I), metal cu halogeni (II) sau metal cu metal (III). De exemplu:

$$n\text{-}C_4H_9Li + (C_5H_5)Fe(C_5H_5) = (LiC_5H_4)Fe(C_5H_5) + n\text{-}C_4H_{10} \qquad \text{I}$$



$$n\text{-}C_4H_9Li + \quad = \quad + n\text{-}C_4H_9Br \qquad \text{II}$$

$$2Li + R_2Hg = 2RLi + Hg \qquad \text{III}$$

Compuşii ionici coloraţi se pot obţine tot prin acţiunea metalelor alcaline asupra derivaţilor organici halogenaţi:

$$R_3C\cdot Cl + 2Na = R_3C^-\cdot Na^+ + NaCl$$

De la aceştia se pot obţine derivaţi de adiţie cu eteri, alcooli, amoniac. *Trifenilmetil-litiu-eter*, $(C_6H_5)_3C\,Li\cdot O(C_2H_5)_2$, de culoare roşie-portocalie, se păstrează în afară de aer; *trifenilmetil-sodiu-amoniac*, $(C_6H_5)_3CNa\cdot NH_3$, cu timpul se descompune în amidură de sodiu, $NaNH_2$ şi trifenil-metan, $(C_6H_5)_3CH$. Compuşii ionici se dizolvă în eter şi, în mod obişnuit, formează soluţii conductoare, electrolitice.

Metalele alcaline reacţionează cu acizii hidrocarbonaţi în solvenţi neapoşi (amoniac lichid sau dimetilformamidă). De asemenea se obţin compuşi organometalici ionici cu acetilene sau şi cu ciclopentadiena:

$$2R\cdot C \equiv CH + 2Na = 2R\cdot C \equiv C^-\cdot Na^+ + H_2$$

$$2C_5H_6 + 2Na = 2C_5H_5^-\cdot Na^+ + H_2$$

Aceste substanţe sînt solide incolore.

Alchillitiu are acţiune catalizantă, stereospecifică, pentru polimerizarea olefinelor, în special pentru izopren formîndu-se 1, 4,-cis-polibutadien, cu randament de peste 90%.

Capitolul 13

METALE ALCALINO-PĂMÎNTOASE

GENERALITĂȚI

Din această grupă, a II-a principală din sistemul periodic, fac parte elementele *beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu* și *radiu*. Structura lor electronică este indicată în tabela 50.

Tabela 50

Structura electronieă a metalelor alcalino-pămîntoase

	K	L	M	N	O	P	Q	
$_{4}$Ba	$1s^2$	$2s^2$						[He]$2s^2$
$_{12}$Mg	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2$					[Ne]$3s^2$
$_{20}$Ca	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6$	$4s^2$				[Ar]$4s^2$
$_{38}$Sr	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6$	$5s^2$			[Kr]$5s^2$
$_{56}$Ba	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^6$	$6s^2$		[Xe]$6s^2$
$_{88}$Ra	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^6$	$7s^2$	[Rn]$7s^2$
								ns^2

Toate aceste elemente au doi electroni de valență, ns^2, corespunzînd numărului grupei din sistemul periodic. Cu excepția beriliului, toate celelalte au stratul penultim format din opt electroni $(n-1)s^2p^6$, o configurație stabilă, care determină o valență identică, egală cu 2^+, pentru toate aceste elemente. La beriliu stratul penultim are doi electroni ca la heliu, de asemenea o configurație stabilă. Aceste elemente au un caracter metalic puțin mai atenuat decît la metalele alcaline. Atomii acestor elemente cedează relativ ușor cei doi electroni de pe ultimul strat, ionizîndu-se, dar beriliu se ionizează mai greu, necesitînd o energie de ionizare mai mare.

Pentru ca să se îndepărteze cel de al treilea electron, energia necesară este și mai mare. De exemplu, pentru procesul $Mg^{2+} \rightarrow Mg^{3+} + e^-$ sînt necesari 79,87 eV, deci o energie de cinci ori mai mare decît pentru eliminarea celui de al doilea electron.

Eliminarea unui număr mai mare de 2 electroni nu se poate realiza decît prin metode fizice, care utilizează energii mult mai mari decît cele ce apar, în mod normal, în reacțiile chimice. Necesitatea unei energii de ionizare

mare (proces endotermic) pare să fie în contradicție cu reactivitatea chimică mare a acestor elemente. În realitate transferul de electroni este totdeauna însoțit de un alt proces puternic exoterm, care face ca balanța energetică să încline în favoarea ionizării, deoarece desprinderea electronilor nu se produce de pe atomi izolați și nici ionii, o dată formați nu rămîn izolați. În aceste procese de transfer de electroni intervin atracțiile electrostatice pentru formarea unei *rețele cristaline*, degajîndu-se *energia de rețea* (proces exoterm), apoi afinitatea pentru electron (proces exoterm), căldura de vaporizare (proces endoterm) etc.

La aceste elemente electronii stratului de valență se află la distanțe mult mai mari de nucleul atomic decît electronii straturilor interioare, care sînt complete, ceea ce se poate vedea din diferențele dintre razele atomice și cele ionice (tabela 51).

Tabela 51

Constantele fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masa atomică	9,012	24,312	40,08	87,62	137,34	226,09
Electronegativitate	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Energie de ionizare eV (1)	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,27
(2)	18,21	15,03	11,87	10,98	9,65	10,1
Potențial normal V E_0 M/M^{2+}	−1,70	−2,34	−2,87	−2,89	−2,90	—
Raza ionică, M^{2+} Å	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40
Raza atomică Å	1,12	1,60	1,97	2,16	2,22	—
Volum atomic	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3	45,2
Greutate specifică (g/cm³)	1,86	1,75	1,55	2,6	3,6	5,0
P.t. °C	1280	651	851	800	850	960
P.f. °C	2770	1107	1437	1366	1637	1140
Structura cristalină	h.	h.	c.f.c.	c.f.c.	c.c.	
Răspîndirea în %	$5 \cdot 10^{-4}$	1,93	3,39	0,02	0,04	$(3,4 \cdot 10^{-7})$
Coloratia flăcării	—	alb-strălucitor	galben portocaliu	roșie	galben-verde	—

Razele ionilor elementelor din grupa a II-a principală sînt mai mici decît a celor din grupa I-a, deși ionii respectivi sînt izoelectronici:

	Li	Be	Na	Mg
Raza atomică Å	1,55	1,12	1,90	1,60
	Li^+	Be^{2+}	Na^+	Mg^{2+}
Raza ionică Å	0,60	0,31	0,95	0,65

Acest fapt se datorește sarcinii pozitive mai mari a nucleului elementelor din grupa a II-a, care determină o atracție mai puternică a electronilor. Raza excepțional de mică a ionului Be^{2+} explică tendința beriliului de a forma legături covalente și coordinative. Teoretic aceste elemente pot

forma două legături covalente normale, legături sigma, apoi pot să accepte doi donori atingînd numărul de coordinație 4. Atomii acestor elemente nu posedă electroni celibatari. Ca să poată atinge coordinația 4, trebuie să aibă loc o activare a atomilor, prin trecerea $1e^-$ din nivelul *ns* în nivelul *np* formîndu-se doi electroni celibatari (ns^1, np^1). Moleculele astfel formate sînt liniare.

Primul element al grupei se deosebește de cele următoare prin proprietățile lor chimice, fapt observat la toate grupele principale ale sistemului periodic, dar mai evident la grupele I și a II-a. De asemenea, făcînd abstracție de valență, primul element din grupă se aseamănă cu elementul al doilea din grupa următoare din sistem. De exemplu, bazicitatea redusă și caracterul amfoter al $Be(OH)_2$ îl apropie de $Al(OH)_3$, ceea ce nu se mai constată la celelalte elemente din grupă. Se vede că raza atomică a Be(1,12 Å) este mai apropiată de cea a Al (1,26 Å) și aceasta explică în mare măsură comportarea lor chimică.

13.1. ISTORIC

Calciul a fost cunoscut sub formă de piatră de var, var ars și var stins, utilizate în construcții din timpuri străvechi. Oxizii celorlalte elemente au fost cunoscuți mai înainte ca H. Davy să fi izolat (1808) metalele libere sub formă de amalgame, prin electroliza $M^{II}(OH)_2$, puțin umeziți, pe catod de mercur. Prin distilarea amalgamelor în vid s-au obținut elementele metalice respective.

Deoarece CaO, SrO, BaO, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, și $Ba(OH)_2$ au comportări intermediare între M^IOH puternic bazici și o clasă de oxizi, numiți atunci *pămînturi*, foarte slab bazici, cum sînt Al_2O_3 și $Al(OH)_3$, elementele Ca, Sr, și Ba au fost numite *metale alcalino-pămîntoase*. Acest nume a fost extins apoi și pentru Be și Mg, deși se deosebesc mult prin proprietățile lor, mai ales beriliu.

13.2. STARE NATURALĂ

Aceste elemente apar în scoarța pămîntului mai ales sub formă de silicați, din care, prin descompunere sub acțiunea agenților atmosferici, au rezultat secundar zăcămintele sedimentare actuale de carbonați, sulfați etc. Ionii metalelor alcalino-pămîntoase nu se acumulează în apa mărilor, din cauză că se depun ca săruri insolubile (carbonați, sulfați, fosfați etc.).

Beriliu, Be, numit și **Glicíniu**, Gl (în Franța), se întîlnește în S.U.A., U.R.S.S. (Urali), Brazilia, Madagascar, sub formă de *beril* $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$. Varietățile colorate de beril sînt pietrele prețioase *smaragd* (verde) și *acvamarin* (albastru). *Chrysoberilul* este un aluminat $Be(AlO_2)_2$, iar o varietate a sa, *alexandritul* este o piatră prețioasă.

Magneziul se găsește sub formă de carbonat, silicat, clorură și sulfat. *Dolomita* este un carbonat dublu, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, care se găsește în cantități mari și în R.S. România la Ghelar—Hunedoara, Buru—Cluj etc.; *magnezita*, $MgCO_3$, în Austria, R.S.F. Iugoslavia, Grecia, U.R.S.S. etc. Dintre silicați menționăm: *azbestul*, care are structură fibroasă, nu arde și se întrebuințează ca izolator contra focului, fabricîndu-se din el diferite țesături, costume, cartoane ș.a.; *serpentina* ($4SiO_2 \cdot 6MgO \cdot 4H_2O$), de culoare verde-brună se prelucrează pentru ornamente, plăci, vase și alte obiecte; *talcul* ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) folosindu-se ca mijloc de apretare, ca umplutură minerală pentru săpun, în cosmetică și medicină; *spuma de mare, piatra unsuroasă* pentru confecționarea becurilor de ars acetilena ș.a. În depozite saline se găsesc săruri duble solubile,

cum sînt: *carnalita* ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), kainita, $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, *astacanita*, $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ș.a. Izvoarele minerale amare conțin $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (sare amară), iar în apa de mare magneziul se găsește sub formă de clorură, bromură sau sulfat. Magneziul este și un component al colorantului verde al plantelor, *clorofila*.

Calciul se găsește sub formă de combinații greu sau practic insolubile în apă: $CaCO_3$ (*calcar, piatră de var, marmoră, cretă*), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (*ghips*), CaF_2 (*fluorină*); *apatită*, $Ca_5(PO_4)_3F$, care sub acțiunea agenților atmosferici (CO_2, H_2O) formează *hidroxilapatită*, $Ca_5(PO_4)_3OH$, sau *carbonatoapatită*, $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3 \cdot H_2O$. Dizolvat în apele naturale, calciu se găsește ca $CaSO_4$, $CaCl_2$, dar mai ales $Ca(HCO_3)_2$.

Stronțiul și **bariul** se întîlnesc în natură mai ales ca sulfați și carbonați: *celestina*, $SrSO_4$, *baritina*, $BaSO_4$, *stronțianita* $SrCO_3$ și *witerita*, $BaCO_4$.

Radiul s-a găsit în minereurile de uraniu ca produs de dezintegrare radioactivă a uraniului.

13.3. OBȚINEREA METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

Pentru obținerea *beriliului* metalic se topește mineralul beryl, se introduce în apă și se dizolvă în H_2SO_4, rezultînd $BeSO_4$ și $Al_2(SO_4)_3$. Prin adăugare de $(NH_4)_2SO_4$ se formează alaunul $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, puțin solubil, care se separă. Cu amoniac se precipită $Be(OH)_2$, care amestecat cu cărbune și încălzit la 800° în curent de clor, formează $BeCl_2$.

Clorura de beriliu se amestecă cu NaCl, se topește și se electrolizează, obținîndu-se astfel Be metalic. Se poate obține și prin dislocuire cu Mg din BeF_2:

$$BeF_2 \xrightarrow[> 900°]{+ Mg} Be.$$

Azi *magneziul* metalic se obține în bună parte prin electroliza $MgCl_2$ anhidre sau a carnalitei anhidre și topite la o temperatură mai mare decît 700 °C, utilizînd un voltaj mic și o intensitate mare.

Se poate obține magneziul metalic și prin reducerea dolomitei calcinate cu ferosiliciu în retorte de oțel crom-nichel, încălzind la 1160° și sub o presiune redusă de 10^{-3} atm, după reacția:

$$2MgO.CaO + Si(Fe) \rightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4.$$

Calciu, stronțiu și *bariu* nu pot fi obținute din oxizii lor prin reducere cu cărbune, deoarece oxizii lor sînt foarte exotermi și necesită temperatură înaltă pentru reducere, dar la această temperatură se formează carburile respective.

Calciu și stronțiu se pot obține prin electroliza clorurilor lor topite. Bariu rezultă la electroliza soluțiilor de $BaCl_2$, cu catod de mercur și amalgamul obținut se distilă în vid.

Ca, Sr și Ba se pot prepara din oxizii lor prin procedeul aluminotermic. În cantități mici aceste elemente se pot deplasa din sărurile lor cu metale alcaline.

Radiul a fost obținut de soții Marie și Pierre Curie. Mineralul cel mai bogat în radiu este un minereu de uraniu, numit *pechblendă*. Aici,

radiul se găseşte ca produs de descompunere radioactivă a uraniului, în proporţie de 0,14 g la 1000 kg minereu. Din soluţiile mume, după extragerea uraniului, radiul precipită alături de $BaSO_4$. De fapt se coprecipită cu $BaSO_4$ cînd se adaugă $BaCl_2$ la extractele cu acid sulfuric. După ce se îndepărtează plumbul prin fierbere cu NaOH, sulfaţii se convertesc în carbonaţi la topire cu carbonat de sodiu şi se dizolvă în HCl, sau mai bine în HBr. Bromurile rezultate, $BaBr_2$ şi $RaBr_2$ se pot separa prin cristalizări fracţionate, bromura de radiu fiind mai greu solubilă decît cea de bariu.

Radiul metalic se poate separa ca amalgam prin electroliză din soluţia unei sări a lui, cu catod de mercur. Amalgamul se distilă la 400–700°C în curent de hidrogen.

13.4. PROPRIETĂŢI FIZICE ALE METALELOR DIN GRUPA a II-a

Constantele fizice sînt trecute în tabela 51.

Metalele alcalino-pămîntoase au punctul de topire şi de fierbere mai ridicate decît ale metalelor alcaline. În grupă punctele lor de topire variază neregulat, datorită faptului că metalele alcalino-pămîntoase cristalizează cu reţele deosebite: Be(h.), Mg(h), Ca(c.f.c. şi h.), Sr(c.f.c.), Ba(c.c.). Calciu prezintă două forme alotropice, iar stronţiu, trei forme alotropice.

Aceste metale au culoarea albă-argintie sau cenuşie. Be şi Mg păstrează oarecare timp luciul lor metalic. Cu timpul se acoperă cu un strat de oxid, subţire şi invizibil ca şi la aluminiu. Ca, Sr şi Ba pierd repede luciul lor metalic, ca şi metalele alcaline. Cu excepţia Ra, aceste elemente sînt socotite metale uşoare, avînd densitatea mai mică decît 5. Ca, Sr şi Ba sînt moi.

La temperatura obişnuită, Be este casant, dar devine ductil la roşu. Mg e ductil, maleabil şi rezistent. Conductibilitatea Mg şi Ca este relativ mare (1/3 din cea a Ag).

Dintre aceste elemente, Be se pare a fi element pur, celelalte avînd 3 ... 6 izotopi (v. tabela 52).

Tabela 52

Proporţia izotopilor naturali

Elementul	Izotopi şi proporţia lor în %
$9{,}102\ {}_{4}Be$	9(100)
$24{,}312_{12}Mg$	24(78,7); 25(10,1); 26(11,3);
$40{,}08_{20}Ca$	40(96,92); 42(0,64); 43(0,13); 44(2,13); 46(0,0032); 48(0,18)
$87{,}6_{38}Sr$	84(0,5); 86(9,9); 87(7,0); 88(82,6)
$137{,}34_{56}Ba$	130(0,1); 132(0,1); 134(2,4); 135(6,6); 136(7,8); 137(11,3); 138(71,7)

13.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE METALELOR DIN GRUPA a II-a

Metalele alcalino-pământoase propriu-zise, Ca, Sr, Ba, din punctul de vedere al comportării lor chimice sînt mult mai asemănătoare metalelor alcaline decît Be și Mg. În aer însă se oxidează mult mai încet decît cele alcaline. Toate descompun apa

$$M + 2H.OH = M(OH)_2 + H_2$$

dar, din cauza solubilității mai mari a hidroxizilor respectivi, Ca, Sr și Ba reacționează mult mai repede. Be și Mg din contră, reacționează foarte încet cu apă, deoarece hidroxizii lor sînt greu solubili și acoperă suprafața metalelor, încetinind atacul lor în profunzime. Be reacționează cu vaporii de apă, la încălzire la roșu. Mg reacționează la cald cu vapori, dar amalgamul de magneziu reacționează ușor cu apa, la rece.

Caracterul bazic al oxizilor și hidroxizilor se accentuează odată cu creșterea numărului de ordine de la Be la Ba. De exemplu, $Be(OH)_2$ este amfoter, iar $Ba(OH)_2$ este o bază tare. În același sens crește și solubilitatea hidroxizilor.

Magneziul arde cu flacără strălucitoare și fum (MgO). Este reducător combinîndu-se la cald cu oxigenul multor oxizi și pune în libertate metalul respectiv. Calciul arde în aer formînd un ameste de CaO și azotură Ca_3N_2. Celelalte elemente din grupă se combină și ele la cald cu azotul formînd azoturile respective. De asemenea ele reacționează energic cu toți halogenii și cu sulful:

$$2M + O_2 = 2MO\,; \quad M + X_2 = MX_2\,; \quad (X = \text{halogeni})$$

$$2M + S_2 = 2MS\,; \quad 3M + N_2 = M_3N_2.$$

Toate sărurile acestor elemente sînt incolore cînd anionul sării nu este colorat. Unele dintre sărurile metalelor alcalino-pămîntoase se dizolvă foarte puțin în apă, cum sînt: sulfații, carbonații, hidroxizii, fosfații. Solubilitatea lor variază însă în grupă odată cu creșterea numărului atomic. De exemplu, solubilitatea sulfaților scade, iar a carbonaților crește de la Be la Ba. În afară de fluoruri, care sînt insolubile, cu excepția fluorurii de beriliu care este solubilă, toate celelalte halogenuri ale acestor metale sînt ușor solubile în apă, iar parte din ele ($MgCl_2$, $CaCl_2$ ...) chiar delicvescente. Halogenurile de Be hidrolizează cu apa la temperatura ordinară, celelalte numai la temperaturi mai ridicate. Halogenurile de beriliu și magneziu formează săruri duble cu halogenurile alcaline, ca și sulfații lor cu sulfații alcalini. Elementele din grupa a II-a principală formează carbonați normali, cu excepția Be și Mg care formează mai ales carbonați bazici cu compoziție variabilă. În general primii termeni din grupă, Be și Mg, se deosebesc de ceilalți, ocupînd o poziție oarecum aparte.

Beriliul prezintă o serie de proprietăţi asemănătoare cu ale aluminiului. De exemplu, potenţialul normal al Be este aproapiat de cel al Al (Be^{2+}/Be — — 1,70V; Al^{3+}/Al — 1,67V); amîndouă metalele devin pasive prin acţiunea acidului azotic, în timp ce Mg, Ca, Sr, şi Ba se dizolvă uşor în acizi minerali diluaţi; Be ca şi Al se dizolvă în hidroxizi alcalini cu degajare de hidrogen:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2;$$

carbura de beriliu, Be_2C, ca şi carbura da aluminiu reacţionează cu apa degajînd metan:

$$Be_2C + 4H.OH = CH_4 + 2Be(OH)_2$$

Ultimii termeni ai grupei — Ca, Sr, Ba — se combină direct cu hidrogenul la presiune normală, formînd hidruri saline.

Magneziul se combină cu hidrogenul numai la presiune de 200 atm.

Radiul este cel mai electropozitiv element din această grupă, şi are proprietăţi asemănătoare cu cele ale bariului: descompune apa, formează sulfat şi carbonat greu solubili, are însă proprietăţi radioactive caracteristice.

Marea majoritate ale combinaţiilor acestor elemente sînt combinaţii ionice. Beriliu formează şi combinaţii covalente.

13.6. ÎNTREBUINŢAREA METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

Beriliu se întrebuinţează pentru obţinerea aliajelor mai dure şi mai elastice, în special aliat cu cupru. Aliaje de Fe, Ni şi Be sau Fe, Cr, Ni şi Be sînt rezistente la coroziune şi stabile la căldură (pentru tăiere rapidă). Se întrebuinţează şi ca dezoxidant în metalurgia metalelor neferoase. Beriliu este transparent pentru razele X şi permite confecţionarea de ferestre, care opresc razele X de 70 ori mai puţin decît aluminiu. De asemenea se utilizează şi în industria energiei nucleare fiind transparent şi pentru neutronii lenţi.

Magneziul se întrebuinţează ca un bun reducător. La încălzire reduce chiar cei mai stabili oxizi, cum este SiO_2, datorită marii afinităţi a magneziului pentru oxigen. Se întrebuinţează şi în reactoarele căptuşite cu grafit, în care se produc lingouri de uraniu.

Proprietatea magneziului metalic de a arde cu lumină albă strălucitoare este folosită în fotografierile de noapte şi pirotehnie, cînd se amestecă pulbere de magneziu cu un oxidant ($KClO_3$, $KMnO_4$, MnO_2).

În metalurgie, magneziul se întrebuinţează pentru purificarea metalelor de oxizi şi de sulfuri dizolvate în ele; oxigenul sau sulful este fixat de Mg cu formare de combinaţii insolubile în topituri.

Aliajele magneziului cu alte metale (Al, Zn, Mn, Sn, Zr, Ce) au greutate specifică mică, duritatea mare, sînt mai rezistente la coroziune şi din punct de vedere mecanic. Aliajele de Mg se întrebuinţează pentru construirea

avioanelor, automobilelor și a altor mașini, a instrumentelor optice și a unor aparate.

Calciul metalic este folosit ca agent reducător puternic pentru prepararea unor metale care au oxizii deosebit de rezistenți la reducere, cum ar fi Cr_2O_3.

Stronțiu și bariu se utilizează sub formă de săruri, mai ales ca azotați, în pirotehnie (rachete și artificii roșii, respectiv galbene-verzi).

13.7. IMPORTANȚA BIOLOGICĂ

Din punct de vedere fiziologic, calciul și magneziul sînt elemente indispensabile pentru viața celulelor vii ale plantelor și animalelor. Ionii de calciu au o acțiune antagonistă față de ionii elementelor alcaline. De exemplu, Ca^{2+} micșorează îmbibarea cu apă a coloizilor din celule, pe cînd ionii Na^+ măresc această îmbibare. Ionii de calciu joacă un rol important în coagularea sîngelui. Lipsa Ca^{2+} permeabilizează vasele sanguine mici. Pe de altă parte, magneziul are o acțiune antagonistă față de calciu în organismele animale, dar magneziul face parte din compoziția clorofilei din plante, substanță deosebit de importantă în fotosinteză.

Calciul este un component de bază al oaselor din corpul animal. Formarea scheletului, deci fixarea calciului, are loc sub influența vitaminei D.

Magneziul este deosebit de necesar pentru funcționarea anumitor enzime importante, de exemplu, carboxilaza.

Stronțiul are o acțiune fiziologică asemănătoare cu a calciului, iar bariul este un element foarte toxic (0,2 g sare de bariu este mortală).

Stronțiul — 90 radioactiv, rezultat prin fisiunea uraniului, are viață lungă și este foarte periculos din cauză că se acumulează în oasele animalelor și omului.

13.8. COMBINAȚIILE METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

13.8.1. Halogenuri

BeF_2 pare a fi una dintre foarte puținele fluoruri metalice care nu ionizează complet în soluție. Beriliul formează *fluoruri duble* de tipul $M^I_2(M^{II})$ $[BeF_4]_2.6H_2O$, analoge cu schönita. Ionul *acidocomplex*, $[BeF_4]^{2-}$ este stabil în soluție ca și în cristal.

Fluorurile de Mg, Ca, Sr, Ba și Ra sînt puțin solubile. MgF_2 formează $K_2[MgF_4]$, dar ionul $[MgF_4]^{2-}$ nu există în soluție, deci este vorba de o sare dublă și nu de un acidocomplex. Rețeaua fluoritei (fig. 79) este rețea tip.

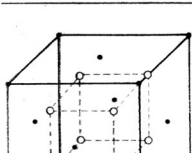
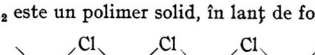
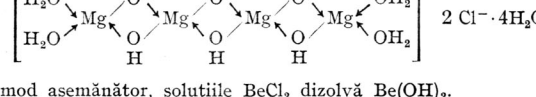


Fig. 79. Structura fluoritei, CaF_2.

$BeCl_2$ este un polimer solid, în lanț de forma:



Planurile pătrate adiacente sînt perpendiculare unele pe altele, unghiul ClBeCl este de 98° în loc de 109°,5 ca într-un tetraedru regulat. În stare de vapori $BeCl_2$ (488°) nu are dipolmoment, molecula fiind liniară, iar Be este în stare de valență *sp*. În stare topită (405°), $BeCl_2$ are o conductibilitate electrică intermediară între o substanță ionică (NaCl) și una covalentă (CCl_4). Acest compus este solubil în solvenți organici și are acțiune catalitică asemănătoare cu aceea a $AlCl_3$. Dacă în soluții concentrate de $MgCl_2$ se introduce MgO, se formează un compus de compoziție $MgCl_2.3Mg(OH)_2.\ 8H_2O$ (ciment Sorel) și de structura următoare:



În mod asemănător, soluțiile $BeCl_2$ dizolvă $Be(OH)_2$.

$MgCl_2$ și $MgBr_2$ se dizolvă în mulți solvenți organici, iar halogenurile de Sr și Ba se dizolvă moderat în alcool asemănîndu-se cu litiu.

Halogenurile de Ca, Sr și Ba reacționează cu hidrurile lor:

$$CaCl_2 + CaH_2 = 2CaHCl.$$

13.8.2. Oxizii și combinațiile cu oxigen

Oxizii acestor elemente sînt înalt refractari și se utilizează pentru căptușirea cuptoarelor industriale, mai ales MgO.

Dacă se adaugă carbonat solubil la soluția unei sări de beriliu sau de Mg, se formează carbonați bazici, de exemplu, $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.xH_2O$, în care $x = 4$ sau 5 după temperatura la care s-a făcut precipitarea. Dacă într-o suspensie a acestui carbonat bazic se trece CO_2, se dizolvă, dar probabil nu se mai formează $Mg(HCO_3)_2$; la încălzirea acestei soluții la 50°, se depune $MgCO_3.3H_2O$. Dacă într-o suspensie de MgO se barbotează CO_2, se formează $Mg(HCO_3)_2$ solubil. Încălzind această soluție la 90—100°C, se depune carbonatul bazic menționat mai sus.

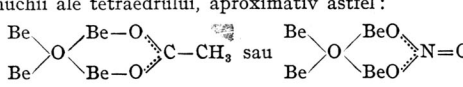
Carbonatul de sodiu precipită din soluțiile respective, carbonații anhidri de Ca, Sr sau Ba. Stabilitatea termică a acestor carbonați crește de la Ca → Ba. La 800° ei prezintă următoarele presiuni de CO_2 (tensiuni de descom-

punere): $CaCO_3$, 168 mm; $SrCO_3$, 0,70 mm și $BaCO_3$ numai 0,3 mm. Stabilitatea termică a $MgCO_3$ este mai mică decît cea a $CaCO_3$. De aceea dolomita calcinată la 750°C, dă un amestec de $CaCO_3$ și MgO. Carbonatul de calciu se disociază total la 915—920°C, iar $MgCO_3$ la circa 400°C.

În general, cînd ionii metalelor bivalente au razele ionice cuprinse între 0,78 și 1,00 Å, carbonații respectivi cristalizează în formă hexagonală. Dacă razele ionice sînt cuprinse între 1,00 și 1,45 Å, atunci carbonații respectivi cristalizează în formă rombică. De aceea $CaCO_3$ se găsește sub ambele forme, *calcita* (hexagonală) și aragonita (rombică), raza ionului Ca^{2+} fiind 0,99 Å.

Dacă se dizolvă $BeCl_2$ în amestec de acetat de etil și N_2O_4, rezultă cristale glaben-pai de $Be(NO_3)_2.2N_2O_4$, care încălzit în vid trece în $Be(NO_3)_2$ anhidru, nevolatil, și un azotat bazic de forma $Be_4O(NO_3)_6$ volatil. Se obține și un acetat bazic de aceeași formă, $Be_4O(CH_3.CO_2)_6$.

Aceste săruri bazice au o structură asemănătoare: atomul de oxigen este situat în centrul unui tetraedru, cei 4Be în vîrfurile tetraedrului, iar anionii NO_3^-, respectiv $CH_3—COO^-$, se leagă în punte cîte unul pe fiecare din cele șase muchii ale tetraedrului, aproximativ astfel:



În soluții, din sistemul: $BeSO_4$ — H_2SO_4—H_2O, se separă $BeSO_4.4H_2O$, cristale stabile sub 89° și $BeSO_4.2H_2O$ — stabile peste această temperatură. $MgSO_4$ prezintă mai mulți hidrați în afară de cel obișnuit $MgSO_4.7H_2O$. Sulfații de Be și Mg sînt solubili în apă.

Solubilitatea $CaSO_4$ este mult mai mică, 2g/l, a $SrSO_4$, 0,1 g/l și a $BaSO_4$, 0,0024 g/l, la temperatura obișnuită. Afară de hidroxizi, fluoruri, carbonați și oxalați, solubilitate sărurilor metalelor alcalino-pămîntoase propriu-zise, scade în sensul $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$.

Ghipsul, $CaSO_4.2H_2O$ se deshidratează astfel:

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow{120-130^\circ} \underset{\text{(ipsos)}}{CaSO_4.{}^1/_2H_2O} \xrightarrow{140-200^\circ} CaSO_4$$

Ipsosul se folosește pentru facerea mortarului de ghips, la bandaje medicinale, tipare pentru porțelan, machete etc.

13.8.3. Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase

Prin arderea Be și Mg în vapori de sulf se formează sulfurile lor. Sulfurile de Ca, Sr și Ba rezultă prin reducerea sulfaților respectivi cu carbon.

Cu excepția BeS, celelalte sulfuri hidrolizează și reacționează reversibil cu apa:

$$Mg(SH)_2 + 2H_2O \underset{\text{la temperatură joasă}}{\overset{\text{la temperatură ridicată}}{\rightleftharpoons}} Mg(OH)_2 + 2H_2S$$

O astfel de reacție se poate folosi pentru purificare H_2S. S-au obținut și polisulfuri ale acestor elemente. De exemplu, cînd se adaugă sulf la soluție apoasă de $Ba(SH)_2$, în fierbere, rezultă prin cristalizare $BaS_4.H_2O$ roșie-portocalie și puțină $BaS_3 \cdot 3H_2O$ galbenă.

Pentru aceste elemente se cunosc selenuri și telururi corespunzătoare.

13.8.4. **Combinațiile cu azot**

La temperaturi ridicate, metalele alcalino-pămîntoase se combină cu azotul și formează azoturi M_3N_2, solide. Be_3N_2 hidrolizează numai cu soluții apoase de acizi, celelalte hidrolizează numai cu apă:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Mg, Ca, Sr și Ba se dizolvă în amoniac lichid (ca și metalele alcaline) și dau soluții colorate albastru-negru

$$Ca \xrightarrow{+\ NH_3\ lichid} [Ca(NH_3)_4]^{2+} + 2e(NH_3)_m$$

Prin evaporarea amoniacului rămîn cristale aurii, care sînt ammoniacați $[M^{II}(NH_3)_6]$, unde $M^{II} = Ca, Sr, Ba$. Acești amoniacați se descompun:

$$[Ca(NH_3)_6] \rightarrow [Ca(NH_2)_2] + 4NH_3 + H_2$$

$$[Ca(NH_3)_6] \xrightarrow[\text{încălzire}]{\text{amidă}} CaNH + NH_3 \quad \text{(imida)}$$

Amida de magneziu se descompune în nitrură și amoniac:

$$3Mg(NH_2)_2 = Mg_3N_2 + 4\ NH_3$$

Amidele și imidele sînt combinații ionice, stabile numai în stare solidă. Ele se disociază astfel:

$$Ca(NH_2)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2NH_2^- \text{ și } CaNH \rightleftarrows Ca^{2+} + NH^{2-}$$

13.8.5. **Combinațiile complexe**

Capacitatea metalelor alcalino-pămîntoase de a forma combinații complexe este mai accentuată decît la metalele alcaline, atît în ce privește diversitatea liganzilor cît și în ceea ce privește stabilitatea complecșilor formați. Aceasta se manifestă mai ales în cazul Be și Mg. Stabilitatea mai accentuată a acestora se datorește în parte creșterii intensității cîmpului electric al ionilor M^{2+} $\left(\text{adică } \frac{2e}{r^2}\right)$, precum și faptului că, în cazul Be și Mg, starea covalentă este mai accentuată.

Capacitatea de formare a complecșilor scade în grupă de la Be spre Ba, odată cu scăderea cîmpului ionic și a potențialelor de ionizare.

De la Be, Mg, Ca, Sr, Ba se cunosc cristalohidrați și unii cristaloeterați.

$BeCl_2 \cdot 4H_2O$; $MX_2 \cdot 6H_2O$ în care M = Mg, Ca, Sr; $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

De asemenea se obțin complecși de tipul sărurilor duble. $M^I[M^{II}X_3]$ și $M^I_2[M^{II}X_4]$ pentru Be și Mg; X = halogeni, NO_3^-, NO_2^-; $M^I_2[M^{II}(SO_4)_2]$ pentru Be, Mg, Ca și Sr; $M^I_2[M^{II}(NO_3)_4]$ și $M^I[M^{II}(NO_2)_3]$ pentru Sr și Ba și $M^I_2[M^{II}(NO_2)_4]$ pentru Ca și Ba.

Ammoniacații de BeX_2 sînt nestabili în soluții apoase, datorită, probabil, tendinței pronunțate de a forma „hidroxoioni" stabili, care împiedică formarea ammoniacaților:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows H^+ \text{ și } [Be(OH)(H_2O)_3]^+ \rightleftarrows H^+ \text{ și } [Be(OH)_2(H_2O)_2]^\circ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H^+ \text{ și } [Be(OH)_3(H_2O)]^- \rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-} + H^+.$$

Numărul de coordinație a berilului este 4, cel al magneziului 6, iar la Ca, Sr și Ba ajunge pînă la 8. Plecînd de la halogenuri MX_2 solide (X = Cl, Br, I) sub acțiunea amoniacului gazos se obțin ammoniacați cu număr de coordinație 6 sau 8: $BeI_2.3NH_3$; $[Mg(NH_3)_6]X_2$, $[Ca(NH_3)_8]X_2$; de la Ba^{2+} nu se formează astfel de ammoniacați în soluții apoase.

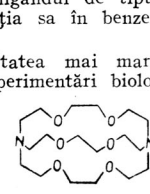
Mg, Ca, Sr, Ba, în soluții apoase formează chelați sau complecși interni cu etilendiamina, ortofenantrolina, acizii imidodiacetic $R{-}N(CH_2COOH)_2$, nitrilotriacetic $N(CH_2{-}COOH)_3$, EDTA, adică $(HOOC.CH_2)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}$ $-N(CH_2.COOH)_2$ și alți liganzi asemănători. Stabilitatea acestor chelați se datorește formării heterociclurilor în jurul atomului central. De exemplu, în $K_2[Ca(EDTA)].4H_2O$ se formează cinci heterocicluri în jurul atomului central.

Magneziul intră ca atom central în structura clorofilei, ftalocianinei ș. a. Nu se pot obține în soluții apoase, complecși stabili cu liganzi care conțin sulf.

Ionii metalelor Mg, Ca, Sr și Ba dau și ei *criptați* cu liganzi macrociclici cu oxigen sau cu O și N. De exemplu ligandul de tipul A, este solubil în apă și dizolvă $BaSO_4$ dar soluția sa în benzen fixează $KMnO_4$.

Acest ligand formează cu Sr un comlex cu stabilitatea mai mare ($lgK^I_4 = 13{,}0$) decît cel cu Ca ($lgK = 4{,}1$). În unele experimentări biologice s-a arătat că introducînd în corpul șobolanilor complexul KCl·A ($lgk = 5{,}1$) a dispărut ^{85}Sr din țesutul lor, ceea ce sugerează că ar putea fi utilizați pentru îndepărtarea stronțiului radioactiv din corpul animal și al omului.

A.



13.8.6. Combinații organometalice

Cele mai importante combinații organometalice sînt cele ale magneziului, numite și reactivi Grignard. Acești compuși se obțin prin dizolvarea magneziului metalic în soluții eterice anhidre de derivați halogenați organici:

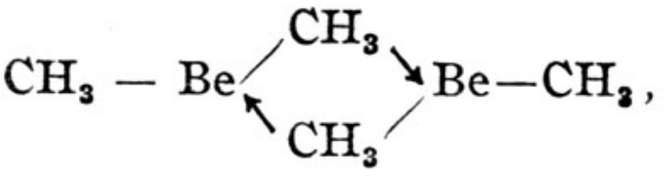
$RX + Mg + 2O(C_2H_5) = RMgX.2O(C_2H_5)_2, X = Cl, Br, I; R =$ alchil sau aril.

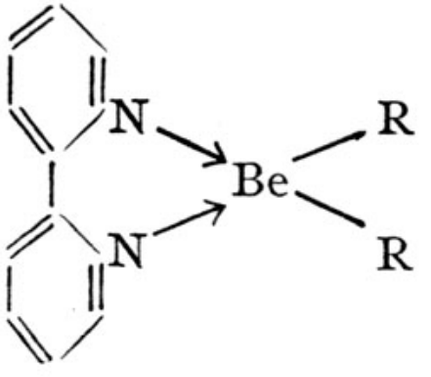
În realitate, foarte probabil că în soluție se stabilesc următoarele echilibre:

$$R_2Mg + MgX_2 \rightleftarrows 2RMgX \rightleftarrows (RMgX)_2$$

Derivații organomagnezieni se întrebuințează în multe sinteze organice, pentru obținerea diferitelor hidrocarburi, aldehide, cetone, acizi, rezultate în urma hidrolizei compușilor Grignard.

Compușii organometalici ai Ca, Sr și Ba sînt de mai mică importanță. Beriliu formează diferiți compuși organometalici. De exemplu, dimetilberiliu care în stare solidă este polimer, iar în stare de vapori este dimer etc.





(R = alchil)

De la magneziu cu ciclopentadienil se obține combinația „sandwich", $(C_5H_5)_2Mg$, substanță cristalină incoloră sau și halogenuri de ciclopentadienil-magneziu.

ELEMENTE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL *np*

Capitolul 14

METALELE DIN GRUPA A III-a PRINCIPALĂ

GENERALITĂȚI

Grupa a III-a principală din sistemul periodic este formată din elementele *bor, aluminiu, galiu, indiu* și *taliu*. Între primul și celelalte elemente din grupă există un contrast pronunțat. Borul are caractere metaloidice, restul sînt metale. Structura lor electronică este redată în tabela 53.

Tabela 53

Structura electronică a elementelor din subgrupa III-a principală

	K	L	M	N	O	P	Caracteristica
$_{5}B$	$1s^2$	$2s^2p^1$					
$_{13}Al$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^1$				
$_{31}Ga$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^1$			ns^2p^1
$_{49}In$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^1$		
$_{81}Tl$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^1$	

Atomii acestor elemente au pe stratul exterior trei electroni: ns^2 și np^1. O completare a stratului exterior cu $5e^-$, pentru a forma un ion negativ cu $8e^-$, ca la gazul rar următor, nu poate avea loc, din cauză că sarcina nucleară nu este suficientă pentru a atrage un număr atît de mare de electroni. Aceste elemente însă pot ceda ușor $3e^-$, rezultînd ioni pozitivi, care la Al^{3+} au înveliș de gaz rar, dar la Ga^{3+}, In^{3+} și Tl^{3+} stratul penultim este format din $18e^-$. Deci Al, Ga, In, Tl formează de preferință ioni pozitivi trivalenți și în consecință au caractere metalice. Spre deosebire de aluminiu, atomii de galiu și indiu formează și ioni bivalenți. Mai dificil și în condiții anumite, Al Ga și In formează și ioni monovalenți. Taliu formează ioni Tl^{3+} dar mai ales Tl^{+}. În cazul taliului, electronul de pe orbitalul np^1 este cedat mult mai ușor decît cei doi electroni de pe orbitalul ns^2, de aceea, din punct de vedere chimic, Tl se deosebește destul de mult de celelalte elemente metalice din grupă. În afară de Al, care are un singur fel de atomi, celelalte elemente au cîte doi sau mai mulți izotopi (tabela 54). Ionii Al^{3+}, avînd sarcină mare și volum relativ mic sînt puternic hidratați.

Tabela 54

Proporţia izotopilor naturali ai elementelor din grupa a III-a principală

Elementul	Izotopii şi proporţia lor %
10,811 $_{5}B$	10(18,72) ; 11(81,28)
26,982 $_{13}Al$	27(100)
69,72 $_{31}Ga$	69(60,5) ; 71(39,5)
114,82 $_{49}In$	113(4,23) ; 115(95,77) — β — activ
204,37 $_{81}Tl$	203(29,46) ; 205(70,54) ; 207( ) ; 208( ) ; 210( )

14.1. ISTORIC

Folosirea alaunului ca mordant a fost menţionată încă din secolul al V-lea î.e.n. de către istoricul grec Herodot. De la cuvîntul latinesc *alumen* (alaun) derivă numele de *aluminiu* dat elementului. De abia în anul 1825, Oerstedt a reuşit să prepare aluminiu prin reducere cu amalgam de potasiu din $AlCl_3$. Acest principiu a fost prelucrat de către H. St. Claire Deville pentru obţinerea industrială a aluminiului. La expoziţia universală de la Paris, din 1855, s-au expus blocuri de aluminiu sub numirea de „argint din lut". Concomitent, Bunsen a reuşit să prepare Al, prin electroliza clorurii de aluminiu şi sodiu. Acest procedeu stă la baza fabricării industriale de azi a aluminiului, procedeu în care s-a înlocuit NaCl volatilă cu o soluţie de Al_2O_3 în criolită topită.

Încă din anul 1871, Mendeleev a prevăzut existenţa unui *eka-aluminiu*, pentru care a lăsat un loc liber în tabloul sistemului său periodic. În anul 1875, Lecoq de Boisbaudran, a descoperit pe cale spectrală noul element, într-o blendă din Franţa. După ce a izolat şi studiat noul element, i-a dat numele de *galiu*, după numele vechi al ţării sale, Gallia.

Galiul a fost primul element descoperit (1875), după prevederile lui Mendeleev, urmat de *scandiu* (1879) şi Ge (1885), care au confirmat în mod strălucit sistemul periodic propus de el, precum şi prevederile sale ştiinţifice bazate pe acest sistem.

Tot pe cale spectrală au fost descoperiţi *indiul* (1863, Reich şi Richter) şi *taliu* (1861, Crookes). După linia caracteristică a spectrului său, *albastru-indigo*, s-a dat numele de *indiu*, pentru că indigoul se importa din India. Tot aşa, după *linia verde* caracteristică din spectru şi după culoarea verde a flăcării, produsă de celălalt element, s-a dat numele de *taliu*, deoarece *tallos* înseamnă „ramură verde".

14.2. STAREA NATURALĂ

Aluminiul, împreună cu oxigenul şi siliciul, formează cele mai importante şi răspîndite minerale de aluminiu. Rocile eruptive care se întîlnesc cel mai frecvent sînt *granitul*, *gnaisul*, *porfirul* şi *bazaltul*, care toate au drept componenţi principali *feldspatul*, *mica* şi *cuarţul*. Feldspaţii sînt silicaţi dubli de Al şi alte elemente: *ortoclaz*, $KAlSi_3O_8$, *albit*, $NaAlSi_3O_8$, anortit, $CaAl_2Si_2O_8$ ş.a. Aluminiul se găseşte în diferite varietăţi de mică, cum este *muscovita*, $Al_2K[AlSi_3O_{10}]\ (OH, F)_2$. Prin descompunerea acestor roci sub acţiunea agenţilor atmosferici şi altor agenţi de dezagregare (temperatură înaltă sau presiune mare), a rezultat şi rezultă *argila*. Argila este o masă mai mult sau mai puţin plastică, compusă mai ales din oxid de aluminiu, bioxid de siliciu şi apă.

Dacă este curată și albă, se numește *caolin* ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). *Lutul* este un silicat de aluminiu impurificat cu oxizi de fier și SiO_2. Argila care conține $CaCO_3$ se numește *marnă argiloasă*.

Coalinul este materia primă pentru fabricarea porțelanului și a ceramicei obișnuite. Argila servește la fabricarea cărămizilor refractare (șamota) sau a cărămizilor pentru construcții.

Aluminiul se găsește în natură și sub formă de *corindon*, Al_2O_3, curat sau *rubin* (roșu), *safir* (albastru), *smaragd oriental* (verde), *ametist oriental* (violet), *topaz oriental* (galben). Toți acești compuși colorați sînt Al_2O_3 impurificat cu diferiți alți oxizi metalici fin dispersați în masa sa și sînt utilizați ca pietre prețioase, la construcția ceasurilor sau altor aparate fine. Unii din acești compuși colorați (rubinul...) azi se pot obține și prin sinteză.

Există și oxizi de aluminiu hidratați, cum sînt *bauxita* (diasporul), AlO(OH), *hidrargilita*, $Al(OH)_3$, cristalizați; apoi *criolita*, Na_3AlF_6, care se găsește mai ales în Groenlanda, dar se prepară pe cale sintetică.

Galiul, indiul și taliul nu apar nicăieri în cantități mari și sînt considerate elemente rare și disperse. În natură Ga apare deseori în bauxită; Tl se găsește în unele pirite și silicați. Ga, In și Tl însoțesc zincul în unele blende (ZnS).

14.3. OBȚINEREA METALELOR Al, GA, In și Tl

Aluminiul se obține prin electroliza unei soluții de Al_2O_3 în criolită topită. Temperatura băii se menține aproape de 1000°C, prin căldura ce se dezvoltă la trecerea curentului. Baia este căptușită cu cărbune, care servește de catod. În partea superioară a electrolitului topit se cufundă mai mulți anozi — blocuri de cărbune. Anozii se oxidează cu oxigenul rezultat prin electroliză, formînd CO și CO_2, din care cauză se consumă treptat și trebuie înlocuiți. Există dispozitive care permit înlocuirea anozilor fără întreruperea procesului de electroliză. Aluminiul topit se adună la fundul băii, de unde se poate îndepărta.

La noi în țară se prepară aluminiu prin electroliză la Combinatul de la Slatina.

Mecanismul reacțiilor în baia de electroliză este complex. În stare topită, criolita se comportă ca un amestec de NaF și AlF_3. Dintre acești doi componenți participă la electroliză, propriu-zis, numai NaF. Sodiul eliberat la catod, reduce AlF_3 dînd Al și NaF, iar F la anod pune în libertate O_2 din Al_2O_3 și formează AlF_3. Astfel se menține concentrația criolitei aproape constantă și se consumă numai Al_2O_3, care trebuie adăugat mereu.

Al_2O_3 se fabrică aparte. Dintre toate mineralele de aluminiu, cel mai potrivit pentru fabricarea Al_2O_3 este bauxita, AlO(OH) care se găsește și la noi în țară lîngă Oradea, în Dealul Craiului, dar se găsește în multe alte regiuni de pe globul pămîntesc.

Bauxita naturală conține o seamă de impurități (SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2 ...). Bauxita se prelucrează fie pe cale uscată, fie pe cale umedă. La fabrica de lîngă Oradea se obține *alumina*, Al_2O_3, prin acțiunea unei soluții de NaOH (40%) asupra bauxitei, în autoclave sub presiune de cîteva atmosfere și la temperaturi de 170°C. Astfel AlO(OH) natural se dizolvă ca hidroxoaluminat de sodiu. Soluția se filtrează de $Fe(OH)_3$ și alți compuși insolubili,

se diluează cu apă și se reprecipită $Al(OH)_3$. Schematic se poate reprezenta astfel:

$$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \underset{\text{reprecipitare}}{\overset{\text{solubilizare}}{\rightleftharpoons}} Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

se poate introduce și CO_2, cînd hidroxoaluminatul se descompune:

$$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Prin calcinarea $Al(OH)_3$ la 1200—1400°C rezultă Al_2O_3, care se trimite la electroliză.

S-au propus diferite procedee pentru obținerea Al_2O_3, plecînd de la silicați de aluminiu, dar nu sînt aplicate pe cale industrială nefiind încă rentabile.

Galiu, indiu și taliu se pot obține ușor în stare metalică prin reducerea oxizilor lor cu hidrogen. Din soluții alcaline se poate separa Ga prin electroliză. Galiu de înaltă puritate se obține și prin reducerea cu hidrogen, în vase de cuarț, a $GaCl_3$ purificată prin topire zonară.

Indiu se separă din deșeurile de la metalurgia zincului și plumbului. Din soluțiile acide, se precipită cu amoniac $In(OH)_3$, se dizolvă în acid și se electrolizează.

Pentru obținerea taliului se folosesc pulberile ce rezultă la prăjirea blendei sau piritei cu taliu. Se extrag aceste pulberi cu apă la fierbere și din soluție se precipită cu ajutorul zincului, sau se precipită TlCl prin adăugare de HCl. Taliul metalic se separă și se purifică prin electroliza soluțiilor în acid sulfuric.

14.4. PROPRIETĂȚILE Al, Ga, In și Tl

Aluminiul este un metal alb ca argintul. Conduce căldura de două ori mai puțin decît cuprul, dar de două ori mai bine decît fierul. Conductibilitatea electrică a aluminiului este numai 60% din cea a cuprului, dar mai mare decît conductibilitatea electrică a fierului. Diferitele constante fizice ale elementelor metalice din grupa a III-a principală sînt înscrise în tabela 55.

Aluminiul metalic este maleabil și se pot obține fire și foi subțiri. La 600°C, aluminiul devine casant și se poate pulveriza. La aer, aluminiul se acoperă cu un strat monomolecular de Al_2O_3, puternic aderent și protector. Pulbere fină și foi subțiri ard cu flacără luminoasă orbitoare. Sîrmă și tablă de Al, încălzite în flacără, nu ard din cauza conductibilității termice mari, care face imposibilă atingerea temperaturii de aprindere care este mai mare decît punctul de topire.

Aluminiul pur nu este atacat de apă. Dacă se introduce în soluția unei sări de mercur, la suprafața aluminiului se depune un strat subțire de mercur

Tabela 55

Constantele fizice ale elementelor din subgrupa a III-a principală

	B	Al	Ga	In	Tl
Masa atomică	10,811	26,981	69,72	114,82	204,37
Valența		III(II, I)	III(II, I)	III(II, I)	III, I
Electronegativitate	2	1,5	1,6	1,7	1,8
Tensiunea de ionizare (eV)					
$M \rightarrow Me^+$	8,30	5,95	5,97	5,79	6,12
$Me^+ \rightarrow Me^{2+}$	25,15	18,82	20,50	18,90	20,29
$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$	37,92	28,44	30,6	27,9	29,7
$Me^{3+} \rightarrow Me^{4+}$	259,30	119,60	63,90	57,9	50,5
Potențial redox V					
E_0, $Me^{3+}/M(V)$	−0,73	−1,67	−0,52	−0,34	−0,72
E_0, Me^+/M	—	—	—	−0,25	−0,37
Raza Me^{3+}(Å)	0,20	0,50	0,62	0,81	0,95
Raza atomică (Å)	0,98	1,43	1,41	1,66	1,71
Densitate	2,4	2,7	5,93	7,29	11,85
Volum atomic	4,4	10,0	11,76	15,74	17,25
p.t. °C	2300	660	29,8	156	449
p.t. °C	2550	2500	2070	2100	1390
Structură cristalină	h.	c.f.c.	ortoromb.	ortoromb.	h.
Răspîndire %	$1 \cdot 10^{-3}$	7,57	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

cu care formează o pilă electrică. Al devine activ și reacționează la rece cu vaporii de apă, din atmosferă. Se formează astfel $Al(OH)_3$ ca un fel de mucegai la suprafața metalului.

Aluminiul metalic se dizolvă în acizi diluați formînd sărurile respective cu degajare de hidrogen.

Față de acidul azotic, aluminiul devine pasiv și de aceea HNO_3 conc. se poate transporta în cisterne de aluminiu.

Aluminiul se dizolvă și în soluții alcaline tot cu dezvoltare de hidrogen:

$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O_2)] + 3H_2$$

Aluminiul pulbere sau fire subțiri încălzite ușor se aprind în atmosferă de halogeni liberi, rezultînd trihalogenurile MX_3, respective. Prin încălzirea cu sulf se formează Al_2S_3, care nu se poate obține în soluții apoase cu H_2S, din cauza hidrolizei totale a sulfurii pînă la $Al(OH)_3$.

Soluția de NaCl atacă încet Al, de aceea el nu se poate folosi pentru construcția de nave acvatice.

Galiul se diferențiază de celelalte elemente din grupă, remarcîndu-se prin punctul său de topire jos și punctul de fierbere înalt (tabela 55).

Galiu are o tendință accentuată de *supratopire* și rămîne lichid la temperatura camerei și la presiunea obișnuită pentru timp îndelungat.

Pe această bază se utilizează ca substanță termometrică, în termometre de cuarț, folosite pentru temperaturi înalte, pînă la 1000 °C.

Indiul este un metal moale, și spre deosebire de Al și Ga, nu se solvă în soluții alcaline nici la fierbere. Celelalte proprietăți ale Ga și In sînt asemănătoare cu cele ale aluminiului.

Taliul este un metal puțin dur, moale și de culoare cenușie. Este mai reactiv decît Ga și In, deoarece formează mai ușor decît aceștia, ioni pozitivi monovalenți (Tl^+). Se oxidează în aer umed, se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, formînd combinații de Tl^+, cu excepția HCl în care rezultă TlCl insolubilă, ca și AgCl.

14.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Pulberea de aluminiu se întrebuințează în aluminotermie. Din metal curat se confecționează foi subțiri pentru ambalaje, vase de bucătărie, vase și aparate industriale. Adăugînd 0,02—0,5% Al la fier topit, se reduc oxizii și fierul se poate turna bine. Dar, mai ales cu aluminiu se fac aliaje ușoare și dure, utilizate în construcții de avioane, automobile etc. De exemplu, aliaj Al-Si (cu 12% Si) care se poate căli sau turna; duraluminiu cu 4% Cu, 0,5% Mn și 0,5% Mg sau aliaj de Al cu 1% Mg, 2% Ni și 4 % Cu, care se poate forja și căli.

14.6. COMBINAȚIILE Al, Ga, In și Tl

În general, despre combinațiile metalelor cu hidrogenul, borul, carbonul în parte și oxizi, s-a vorbit într-un capitol precedent.

14.6.1. **Combinații oxigenate: oxizi, hidroxizi etc.**

Oxizii și *hidroxizii* Al_2O_3, $AlO(OH)$ și $Al(OH)_3$ apar în două forme cristaline. Prin alcalizarea moderată sau numai prin hidroliză în soluții apoase se formează $Al(OH)_3$ ca un gel. $Al(OH)_3$ este o bază foarte slabă cu caracter amfoter. Cu baze tari formează aluminați (hidroxoacvoaluminați)

$Na[Al(OH)_4]$ sau $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, $Na_2[Al(OH)_5(H_2O)]$ și $Na_3[Al(OH)_6]$.

Prin diluare cu multă apă, însă aluminații se hidrolizează, chiar total, formînd soluții cu conductibilitate egală cu a soluțiilor de NaOH de aceeași concentrație. În aceste soluții, $Al(OH)_3$ este dizolvat coloidal și CO_2 repre-

cipită hidroxidul. Încălzite la 50°—100°, din aceste soluții cristalizează *bayerita* ca *α-trihidrat*.

Gelul de $Al(OH)_3$ prin „îmbătrînire" devine mai greu solubil în acizi datorită cristalizării pînă la *hidrargilită*. $Al(OH)_3$ păstrat în suspensie apoasă, slab amoniacală și încălzită 15 zile la 100°, formează varietatea de *γ-trihidrat*, numit *gibsonită*, cu rețea stratificată (între straturile de OH^- se află Al^{3+}). Schematic se poate reprezenta o serie de transformări:

$$\underset{\text{gel (amorf)}}{Al(OH)_3} \xrightarrow{\text{în timp}} \underset{\substack{\textit{hidrargilită}\\(\text{monoclinic})}}{Al(OH)_3} \xrightarrow{150^\circ} \underset{\textit{boemită}\ (\text{rombic})}{AlO(OH)} \xrightarrow{300^\circ} \underset{\substack{\gamma\textit{-alumină}\\(\text{c.f.c.})}}{\gamma\text{-}Al_2O_3} \xrightarrow{1000^\circ} \underset{\substack{\textit{corindon}\\(\textit{hexag.})}}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

Varietățile de monohidroxid, AlO(OH), ca *γ-monohidroxid* (*boemita*) și *α-monohidroxid* (*diasporul*) se dizolvă foarte greu în acid clorhidric concentrat.

α-alumina (α-Al_2O_3) este densă, dură, rezistentă la atacul chimic, nu poate fi adusă în soluție decît numai prin topire cu un dezagregant, cum ar fi $KHSO_4$.

γ - alumina (γ - Al_2O_3), mai puțin densă, este moale, are o suprafață mare de contact, astfel încît este relativ solubilă în soluții apoase alcaline și acide și se folosește ca un bun absorbant selectiv, în deshidratări, ca decolorant și în cromatografie sau ca suport pentru diferiți catalizatori.

Oxizii micști, de formă spinelică, $M^{II}M^{III}O_4$, au rețea c.f.c. în care $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}$ iar $M^{II} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$. Acești oxizi micști se pot obține prin topire împreună a oxizilor respectivi, unii găsindu-se în stare naturală.

Din soluțiile sărurilor de Ga^{3+} și In^{3+} se obțin *hidroxizi gelatinoși amfoteri*; $In(OH)_3$ este mai slab amfoter decît $Al(OH)_3$ și $Ga(OH)_3$.

$Tl(OH)_3$ se obține ca un precipitat voluminos de culoare roșie-brună solubil în acizi. Nu este amfoter. La fierbere în apă sau la uscare, se descompune formînd Tl_2O_3. Acesta se topește la 760°C și se descompune termic în modul următor:

$$Tl_2O_3 \xrightarrow{> 760^\circ C} Tl_2O + O_2,$$

deosebindu-se astfel de Al_2O_3, Ga_2O_3 și In_2O_3 obținuți prin calcinarea trihidroxizilor respectivi.

Ga_2O_3 se comportă ca și Al_2O_3, dar In_2O_3 se topește la 850°C cu descompunere (volatilizare).

Oxidul de aluminiu bivalent, AlO, se obține prin încălzirea pulberii de aluminiu metalic la temperaturi peste 326°C. Oxizii GaO și InO rezultă prin reducerea în curent de hidrogen a trioxizilor respectivi la temperaturi potrivite.

Prin reacțiile: $Al_2O_3 + 3Si \xrightarrow[\text{vid}]{1800^\circ} Al_2O + SiO_2$

$$Ga_2O_3 + 4Ga \xrightarrow[\text{vid}]{500^\circ} 3Ga_2O$$

rezultă astfel oxizii de Al^I și de Ga^I. Prin reducerea In_2O_3 cu hidrogen la circa 400°C, se obține și In_2O.

Prin acțiunea $Ba(OH)_2$ în soluțiile care conțin o sare de taliu monovalent cum ar fi Tl_2SO_4, rezultă TlOH, care se aseamănă cu KOH. În apă și în alcool, TlOH se dizolvă ușor, dînd o soluție puternic bazică. Prin evaporarea soluției se formează TlOH în cristale galbene, care la 110° se descompun în Tl_2O și H_2O, diferențiindu-se astfel de hidroxizii alcalini.

14.6.2. **Halogenuri**

Halogenurile acestor elemente, în treapta de valență trei, se obțin pe diferite căi: prin acțiunea halogenilor sau a acizilor halogenici anhidri asupra metalelor respective sau cu oxizii lor.

Astfel:

$$Al + 3HF = AlF_3 + 3/2H_2 \text{ sau } Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O$$

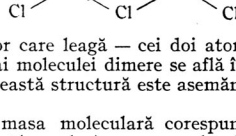
$$Al + Cl_2 \text{ (HCl uscat)} \xrightarrow[\text{exoterm}]{} AlCl_3 \text{ anhidră, sublimabilă la 183°C.}$$

Halogenurile de tipul MX_3 se deosebesc foarte mult între ele, astfel: AlF_3 este solid cristalin cu structură ionică; bromura și iodura de aluminiu sînt dimere, Al_2Br_6 și Al_2I_6, în toate stările de agregare; $AlCl_3$ este ionică în stare solidă. La ea se disting Cl^- și Al^{3+} unde un Al^{3+} este înconjurat de 6 Cl^-; în stare topită sau gazoasă se disting molecule dimere.

Tot așa și la *clorura de galiu*. Moleculele dimere se descompun la anumite temperaturi:

$$Al_2Cl_6 \overset{800°}{\rightleftarrows} 2AlCl_3; \quad Ga_2Cl_6 \overset{600°}{\rightleftarrows} 2GaCl_3;$$

În fază gazoasă sau în solvenți nepolari, în Al_2Cl_6, atomii de clor sînt aranjați, tetraedric în jurul fiecărui atom de aluminiu.



Cei doi atomi de clor care leagă — cei doi atomi de aluminiu formează un romb. Ceilalți 4Cl ai moleculei dimere se află într-un plan perpendicular pe planul rombului. Această structură este asemănătoare cu aceea a diboranului, B_2H_6.

În soluție eterică, masa moleculară corespunde monomerului, $AlCl_3$, care formează un aduct(complex) cu o moleculă de dizolvant, $Cl_2Al \rightarrow O(C_2H_5)_2$.

Clorura de aluminiu nu se dizolvă în CS_2 sau în hidrocarburi.

$AlCl_3$ anhidră fumegă în aer, reacționînd cu vaporii de apă; aruncată în apă sfîrîie ca un fier înroșit, se dizolvă repede, formează hexaacvoioni $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, care pe urmă hidrolizează. Din soluție apoasă acidulată cu

HCl, cristalizează $AlCl_3.6H_2O$, dar din aceasta prin încălzire nu se mai poate obține $AlCl_3$ anhidră, deoarece se descompune treptat pînă la oxid:

$$[Al(H_2O)_6]Cl_3 \xrightarrow{-HCl} [Al(OH)(H_2O)_5]Cl_2 \xrightarrow{-HCl} [Al(OH)_2(H_2O)_4]Cl \xrightarrow{-HCl}$$

$$Al(OH)_3.3H_2O \xrightarrow{-xH_2O} Al_2O_3.$$

Ga_2Cl_6 se comportă ca și Al_2Cl_6. Clorura de indiu e formată din molecule simple, $InCl_3$, celelalte proprietăți fiind asemănătoare.

$AlCl_3$ anhidră este utilizată drept catalizator în unele sinteze din chimia organică.

Prin încălzirea Ga_2Cl_6 cu Ga metalic, la 175 °C, rezultă $GaCl_2$, substanță ionică. În stare topită conduce curentul electric. Dacă se încălzește indiu metalic în curent de HCl gazos, la 200 °C, se formează $InCl_2$, cristale incolore, galbenă în topitură. $InCl_2$ se disproporționează prin încălzire la o temperatură mai ridicată.

$$2InCl_2 = InCl_3 + InCl \text{ și } 3InCl = InCl_3 + 2In$$

Dacă se trec vapori de $InCl_2$ peste indiu metalic încălzit se obține InCl, substanță solidă de culoare galbenă-roșietică.

Monohalogenurile de aluminiu (AlCl, AlBr, AlJ) se obțin prin încălzirea amestecurilor de trihalogenuri cu aluminiu metalic:

$$Al_2Cl_6 + 4Al = 6AlCl.$$

Taliu se comportă puțin altfel. De exemplu, prin oxidarea monohalogenurilor se obțin trihalogenurile de taliu.

TlCl în apă de clor trece în $TlCl_3$, care se poate obține ca un cristalohidrat, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$. Aceasta, ținută în exicator pe acid sulfuric, pierde apa și rămîne $TlCl_3$ anhidră. Bromura $TlBr_3$ este mai puțin stabilă, iar TlI_3 se poate obține numai în soluție, unde se stabilește un echilibru:

$$TlI_3 \rightleftarrows Tl^+ \cdot I_3^- \text{ sau } TlI_3 \rightleftarrows TlI \cdot I_2$$

adică ar fi o poliiodură a taliului monovalent.

Taliul metalic (ca și Ag) se dizolvă în acid azotic sau acid sulfuric, formîndu-se sărurile solubile $TlNO_3$ și Tl_2SO_4 ale taliului monovalent. Dacă în soluțiile apoase ale acestor săruri se introduc acizi halogenați se precipită halogenurile corespunzătoare. TlCl albă, TlBr gălbuie, TlI în două forme, una galbenă și alta roșie. Ele se prezintă ca substanțe caseoase ca și halogenurile de argint. TlF este ușor solubilă în apă ca și AgF. Substanțele cu taliu sînt toxice.

14.6.3. Alaunii

Dacă se dizolvă împreună $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și K_2SO_4, din această soluție se separă cristale mixte de compoziție $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, numit *alaun*, care este cunoscut încă din antichitate. Acesta este însă reprezentantul

cel mai comun pentru o serie de combinații de formă generală $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, numiți *alauni*, în care $M^{I} = K^+$, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ și Tl^+, iar $M^{III} = Ti^{3+}$, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Rh^{3+} și Ir^{3+}. În structura alaunilor, $6H_2O$ sînt coordinate în jurul ionului trivalent, iar celelalte $6H_2O$ fac legătura între ionul hidratat $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ și ionii SO_4^{2-} sau se coordinează tot octaedric în jurul ionului monovalent M^+. Totuși alaunii par să aibă mai curînd o rețea compusă decît să fie un complex. De fapt alaunii sînt considerați săruri duble, deoarece în soluții apoase se disociază total și toți ionii componenți pot fi identificați prin reacțiile lor obișnuite.

Este de remarcat faptul că ionii monopozitivi cu rază mai mică decît a K^+ nu sînt potriviți pentru a forma alauni prea stabili. De aceea alaunii cu Li^+ nu se cunosc. Pe lîngă aceasta, la formarea alaunilor are importanță și raza ionului trivalent M^{3+}, care se cere să fie mică. În consecință ionii mari M^{3+} ai lantanidelor nu formează alauni. Alaunii sînt izomorfi și au rețea cubică. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ se întrebuințează ca mordant la vopsirea textilelor sau la încleierea hîrtiei. Alaunul formează o sare coloidală de Al cu acizii organici din colofoniu adăugat pastei de hîrtie și favorizează lipirea fibrelor de celuloză între ele. Alaunul de crom, $KCr(SO_4)_2.12H_2O$, se utilizează în tăbăcărie, vopsitorie și imprimarea textilelor.

14.6.4. Combinațiile complexe

Halogenurile acestor elemente formează *acidocomplecși* de diverse tipuri, *fluorura de aluminiu*: $M^{I}[AlF_4]$, $M^{I}_2[AlF_5]$ și $M^{I}_3[AlF_6]$, mai ales criolită, $Na_3[AlF_6]$, care este utilizată la obținerea Al metalic. $Tl_2[AlF_5]$ este format dintr-un lanț de ioni $[AlF_5]^{n-}_n$, octaedri legați prin vîrfuri. Prin învecinare se coordinează în jurul fiecărui Al^{3+} cîte 6F (fig. 80); în *tetrafluoro-* sau *tetracloro-aluminați*, $Na[AlF_4]$, sînt aranjați în plan infinit, ionul polimer $[AlF_4]^{n-}_n$, unindu-se prin colțuri cu alți 4 ioni tot octaedrici (fig. 81). În celula cubică a cristalului de criolită, $Na_3[AlF_6]$, colțurile și centrul cubului sînt ocupate de ioni $[AlF_6]^{3-}$, ca niște octaedri deformați; ionii de

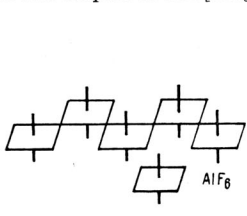


Fig. 80. Lanțul infinit al ionilor în Tl_2AlF_5.

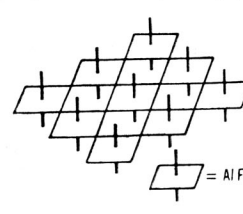


Fig. 81. Planul infinit al ionilor în $NaAlF_4$.

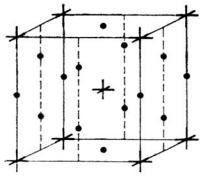


Fig. 82. Structura criolitei, Na_3AlF_6.

sodiu fiind situați pe muchii și fețe (fig. 82). În afară de aceștia menționăm și *trioxalatocomplecșii*: $M_3^I\left[M^{III}\left(\begin{matrix}O.OC\\ \\ O.OC\end{matrix}\right)_3\right]$ în care M^{III} este hexacoordinat și se poate considera că are loc o hibridizare sp^3d^2, deoarece energia orbitalilor $3d$ este numai cu puțin mai mare decît a orbitalului $3p$.

Aceste elemente formează *complecși de adiție* cu amoniac de forma $M^{III}X_3(NH_3)_n$, în care n poate varia în limite largi. Amminele de Tl^{III} hidrolizează repede în apă, dar Tl^{III} poate da complecși și cu etilendiamina $[Tlen_n]X_3$, în care $n = 1$, 2 sau 3. La indiu s-au obținut complecși și cu liganzi cu sulf, CH_3SH sau $(CH_3)_2S$.

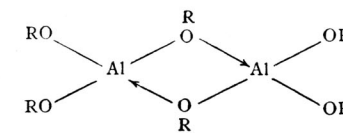
Trihalogenurile acestor metale formează complecși cu alcooli, aldehide și cetone: $R_2O \rightarrow MX_3$. De exemplu:

$$Al + 3ROH \xrightarrow[\text{cataliz.}+\text{căldură}]{+1\%HgCl_2} (RO)_3Al + 3/2H_2$$

sau

$$AlCl_3 + 2RONa = (RO)_3Al + 3NaCl.$$

Aceștia hidrolizează puternic cu apa și mulți din ei sînt dimeri sau polimeri, cu structură asemănătoare cu a Al_2Cl_6:



De la aceste elemente trivalente (Al, Ga, In și Tl) se obțin *complecși chelați cu difenoli, -dicetone, oxina, acizii tartric, citric, gluconic, zaharic* ș.a. (fig. 83).

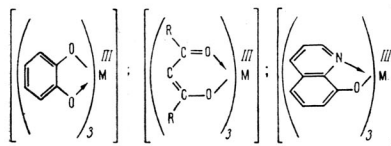


Fig. 83. Formulele complecșilor cu difenoli, β-dicetona și oxinați.

14.6.5. Compuşi organometalici

Cei mai importanţi şi mai bine cunoscuţi sînt compuşii organometalici ai aluminiului, dar s-au obţinut şi studiat asemenea compuşi şi la celelalte metale din grupă. Ei se pot obţine prin reacţiile devenite clasice. Exemple:

$$2M^{III} + 3R_2Hg = 2R_3M^{III} + 3Hg$$

$$RMgCl + AlCl_3 \rightarrow RAlCl_2,\ R_2AlCl,\ R_3Al$$

$$R_3Al + GaCl_3 + KCl = R_3Ga + K[AlCl_4].$$

Hidrurile AlH_3 sau $Li[AlH_4]$ reacţionează cu alchene:

$$AlH_3 + 3C_nH_{2n} = Al(C_nH_{2n+1})_3.$$

Aceşti compuşi, mai ales cei de Al, pot adiţiona amine sau fosfine:

$$[R_3Alen] \text{ sau } R_2Al\begin{matrix} R_2 \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ R_2 \end{matrix}AlR_2 \text{ etc.}$$

Trialchilgaliu sau *-indiu* sînt spontan inflamabili şi hidrolizează cu apa:

$$R_3Ga + H_2O = RGa(OH)_2 + 2RH.$$

Trialchil- şi *triaril-taliu* sînt termic nestabili şi se pot obţine derivaţi ai Tl(III) plecînd de la o halogenură de Tl(I).

$$2CH_3Li + CH_3I + TlX = LiX + LiI + (CH_3)_3Tl.$$

$(CH_3)_3Tl$ se aprinde spontan în aer; hidrolizează în apă şi formează $(CH_3)_2Tl(OH)$; se dizolvă în eter şi benzen. Prin reacţia Grignard se formează o combinaţie organometalică în care există legăturile $C—Tl^+—C$.

$$2RMgX + TlX_3 = R_2Tl^+X^- + 2MgX_2.$$

S-a obţinut şi $[(CH_3)_2TlPy]ClO_4$ şi încă alţi compuşi asemănători.

Capitolul 15

METALE DIN GRUPA A IV-a PRINCIPALĂ

GENERALITĂȚI

Grupa a IV-a principală din sistemul periodic cuprinde elementele *carbon, siliciu, germaniu, staniu* și *plumb*. Structura lor electronică este redată în tabela 56.

Tabela 56

Structura electronică a elementelor din subgrupa a IV-a principală

	K	L	M	N	O	P	
$_{6}C$	$1s^2$	$2s^2p^2$					
$_{14}Si$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^2$				
$_{32}Ge$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^2$			ns^2p^2
$_{50}Sn$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^2$		
$_{82}Pb$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^2$	

Electronegativitatea acestor elemente de la Si la Pb este aproape aceeași. Cu toate acestea contrastul dintre primele 2 elemente și ultimele 2 din această grupă este mult mai pronunțat decît la alte grupe. Carbonul și siliciul sînt metaloide, staniul și plumbul sînt metale, iar germaniu prezintă caractere de trecere. Acest contrast se manifestă prin diferența dintre stabilitatea hidrurilor, fiind foarte mare la carbon (hidrocarburi) și foarte redusă la plumb.

Aceste elemente pot avea valența maximă 4^+ și minimă 2^+. Stabilitatea valenței 4^+ scade în grupă de la carbon la plumb, iar stabilitatea valenței 2^+ crește în același sens. În general, elementele polivalente sînt mai electropozitive în stare de valență joasă, iar compușii cu treaptă de valență mică au un caracter ionic mai pronunțat. Carbonul prezintă o tendință excepțională de a forma covalențe, tendință care scade de la C la Pb.

Această variație a valenței și al caracterului ei la elementele din grupa a IV-a principală, se datorește configurației stratului exterior de electroni al atomilor lor. Orbitalii *s*, din ultimul strat, sînt ocupați cu $2e^-$ cu spin opus, iar orbitalii *p* sînt ocupați cu cîte un singur electron, $n(p_x^1, p_y^1)$, cu spinii

paraleli. Orbitalii *p* au o energie mai mare și eliminarea electronilor din acești orbitali necesită o energie mai mică, astfel că acești electroni pot ioniza singuri, fără a fi nevoie să se elimine simultan și electronii din orbitalii *ns*.

Combinațiile cu Sn(II) și Pb(II) sînt stabile, în special cele cu plumb, dar combinațiile cu Ge(II) sînt nestabile și au tendința de a se disproporționa. De exemplu, în prezența apei:

$$2Ge^{2+} + 2H_2O = Ge + GeO_2 + 4H^+$$

Compușii de Pb(IV) în soluție acidă sînt agenți de oxidare mai tari decît compușii de Sn(IV), datorită diferenței între potențialele de electrod, pentru trecerea de la M^{4+} la M^{2+} (tabela 57). Izotopii naturali sînt numeroși la Sn în special (tabela 58).

Pentru toate elementele din această grupă, față de hidrogen numărul de coordinație este 4, dar față de alți liganzi el variază, putînd fi 4, 6 sau 8.

Tabela 57

Constantele fizice ale elementelor din subgrupa IV-a principală

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Valențe	IV(II)	IV(II)	IV(II)	IV,II	(IV) II
Electronegativitate	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Tensiunea de ionizare (eV) $M \rightarrow M^+$	11,3	8,15	8,13	7,32	7,41
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	24,4	16,3	15,86	14,5	14,96
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	47,9	33,5	34,23	30,6	32,0
$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$	64,5	45,1	45,7	39,6	42,3
E_0, M^{2+}/M (V)	—	—	0,0	−0,136	−0,126
M^{4+}/M^{2+}	—	—	—	0,15	1,5
Raza ionică M^{4+}(Å)	—	0,39	0,53	0,71	0,84
M^{2+}(Å)	—	—	—	—	1,20
Raza atomică (covalentă) Å	0,77	1,17	1,37	1,62	1,75
Densitatea g/cm³	3,52(2,25)	2,49	5,36	5,77(α) 7,29(β)	11,34 16,23(β)
Volum atomic	3,4(5,3)	11,4	13,55	16,23(β)	18,72
p.t. °C	3500	1420	959	232	327
p.f. °C	4800	2700	2700	2360	1755
Răspîndire	0,08	26	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Tabela 58

Izotopii naturali ai elementelor din subgrupa a IV-a principală

	Izotopii naturali și proporția lor %
12,01115 $_6$C	12(98,9) ; 13(1,1) ; 14(urme) −β− activ
28,086 $_{14}$Si	28(92,18) ; 29(4,71) ; 30(3,11)
75,59 $_{32}$Ge	70(21,2) ; 72(27,3) ; 73(7,9) ; 74(37,1) ; 76(6,5)
118,69 $_{50}$Sn	118(24,21) ; 119(8,45) ; 120(33,11) ; 122(4,61) ; 124(5,83)
207,19 $_{82}$Pb	204(1,36) ; 206(25,12) ; 207(21,25) ; 208(52,27)

15.1 ISTORIC

Germaniul a fost prevăzut de către Mendeleev ca *ekasiliciu* și a fost descoperit de Clemens Winkler (1885) într-un mineral numit *argyrodit* ($GeS_2 \cdot 4Ag_2S$).

Staniu a fost cunoscut de om din epoca bronzului (aliaj de Cu și Sn), constituind primul aliaj folosit pe scară mare. Staniu este menționat în epopeele lui Homer. Fenicienii aduceau staniu din insulele britanice. De la cuvîntul grecesc *casiteros*, derivă cuvîntul românesc de *cositor*.

Plumbul a fost cunoscut încă de către egiptenii vechi. În Grecia și Spania se prelucrau minereurile de plumb pentru obținerea argintului.

15.2. STARE NATURALĂ

Ca minereu de germaniu, *argiroditul* se găsește în Germania (de unde numele elementului), în Africa, Bolivia etc., dar se găsește mai ales sub numele de *germanit* ($3Cu_2S \cdot FeS \cdot 2GeS_2$), și cite puțin în minereurile de zinc, în cărbunii naturali etc.

Cele mai importante zăcăminte conținînd *casiterită* (SnO_2) se găsesc în Anglia, peninsula malaeză, Indonezia, Bolivia și China.

Plumbul se află în natură mai ales ca *galenă*, PbS, argentiferă sau nu, apoi ca *cerusită* $PbCO_3$, *crocoita* $PbCrO_4$, *Wulfenita* $PbMoO_4$ etc. În Republica Socialistă România, se găsește mai ales galenă la Baia Sprie, Capnic, Băița Bihorului, Săcărîmb și Oravița.

15.3. OBȚINERE

Germaniu

Mineralele de germaniu se tratează cu un amestec de acizi $HNO_3 + H_2SO_4$ și se separă germaniu ca GeO_2. Acesta se dizolvă în HCl, rezultînd $GeCl_4$, care se purifică prin distilare (p.f. 83°C). Tetraclorura de germaniu se hidrolizează cu apa și se obține GeO_2 pur, care se reduce cu hidrogen la Ge metalic. Ge se rafinează prin topirea zonară.

Staniu

Prin reducerea casiteritei cu cărbune, rezultă staniu metalic, care se purifică prin retopire.

Plumb

Mineralele de plumb, după prăjire (PbS) sau calcinare ($PbCO_3$) se reduc cu cărbune. Schematic, reacțiile ar fi următoarele:

$$PbS + 1\frac{1}{2}O_2 = PbO + SO_2;$$

$$PbO + C = Pb + CO;$$

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

$$\left.\begin{array}{l} PbS + 2O_2 = PbSO_4 \\ PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2. \end{array}\right\} \text{(reacții secundare).}$$

La noi în țară se prelucrează minereurile de Pb la Baia Mare.

Prin adăugare de CaO se fixează SiO_2 ca silicat de calciu, care trece în zgură. Plumbul brut se rafinează prin topire oxidantă. Deasupra metalului topit se ridică oxizi de As, Sb, Zn, Sn, Fe. Cînd galena conține Ag, acesta rămîne în plumb și se separă prin topire cu zinc sau prin cupelație.

O altă metodă de obținere a Pb este electroliza PbS în $PbCl_2$ topită; Pb se depune la catod, iar S la anod.

15.4. PROPRIETĂȚI

Diferite proprietăți și constante fizice ale acestor metale sînt arătate în tabela 57.

Germaniul prezintă proprietăți electrice cu totul deosebite. În stare de înaltă puritate are o rezistență specifică de aproximativ 50 ohmi cm^{-1}, la temperatura camerii. Este un metal semiconductor intrinsec. După natura și cantitatea foarte mică a impurităților germaniul poate fi obținut ca semiconductor de tip *n* sau *p*. Ge nu este atacat de HF sau HCl. Cu acid HNO_3 formează GeO_2.

Staniul metalic obișnuit este cristalizat în sistemul tetragonal, are culoare alb-argintie cu nuanțe slab albăstrui, este moale și maleabil. Staniul există în trei forme solide:

$$\underset{\substack{\text{cenușiu}\\(\text{rețea tip}\\\text{diamant})}}{\alpha\text{-Sn}} \overset{13{,}2^\circ C}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{alb}\\(\text{tetragonal}\\\text{corp-centrat})}}{\beta\text{-Sn}} \overset{161\ C}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{fragil}\\(\text{rombic})}}{\text{Sn}} \overset{232^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{(\text{topit})}{\text{Sn}}$$

Transformarea β-Sn în α-Sn se face încet, dar odată începută într-un loc transformarea progresează rapid și obiectul de Sn se pulverizează. Cu pulberea cenușie se poate iniția pe alt obiect de staniu această transformare, care are loc cu atît mai repede cu cît temperatura este mai scăzută. Maximul vitezei de transformare este atins la −48°C. Acest fenomen de transformare alatropică se numește „boala de muzeu" a staniului sau „ciuma staniului". Încălzind staniu peste 161°C, pînă la p.t. 232°C, se pulverizează ușor. La temperatura obișnuită, Sn este stabil față de aer și apă. Peste punctul de topire se oxidează la SnO_2. Cu halogenii dă tetrahalogenuri; la încălzire se combină cu sulful, formînd SnS. Avînd potențialul normal foarte apropiat de cel al hidrogenului, Sn nu este atacat de acizii slabi, dar se dizolvă ușor în HCl conc. rezultînd $Sn^{II}Cl_2$. Cu acid sulfuric reacționează mult mai încet rezultînd $Sn^{II}SO_4$. Cu acid azotic de concentrație medie, reacționează energic formîndu-se un precipitat insolubil de acid b-stanic:

$$3Sn + 4HNO_3 = 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O.$$

La fierbere reacționează cu hidroxizii alcalini, degajînd hidrogen:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

proprietate asemănătoare cu cea a Al și Zn.

Plumbul are culoare cenușie-albăstruie cu luciu metalic care dispare repede și se acoperă de un strat subțire de oxid protector. Plumbul curat este moale, se zgîrie cu unghia, este ductil, dar cu rezistență foarte mică la tracțiune. Plumbul dur conține stibiu, cupru și alte metale ca impurități. Apa curată nu atacă Pb, deoarece are un potențial cu puțin mai mare decît hidrogenul. În prezența de O_2 însă, apa dizolvă puțin Pb formînd $Pb(OH)_2$. Carbonații acizi de Ca sau Mg sau sulfații solubili formează pe suprafața metalului un strat subțire aderent și dur, de carbonat sau sulfat de plumb protector. Plumbul se dizolvă ușor în HNO_3 și chiar în acizi slabi, dînd sărurile corespunzătoare, din care unele se dizolvă, altele insolubile formează strat protector.

Plumbul și combinațiile sale sînt toxice. Intoxicația cronică, numită *saturnism*, apare la lucrătorii care folosesc plumb, cum sînt muncitorii tipografi și vopsitori, pentru care sînt necesare măsuri de protecție, deoarece nu există o terapie eficace.

15.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Germaniul metalic se utilizează ca semiconductor pentru fabricarea tranzistorilor folosiți în mașinile de calcul, de automatizare, în cosmonautică, radiouri portative, televizoare etc.

Din staniu metalic se fac foițe subțiri (staniol) pentru ambalaje de alimente, table albe folosite pentru acoperișuri sau pentru confecționarea cutiilor de conserve; spoirea vaselor de cupru etc. Dar staniu se folosește mai ales sub formă de aliaje: bronzuri (Sn + Cu), aliaj de lipit (Pb + Sn), aliaj pentru litere de tipar (Pb + Sb + Sn), aliaje de lagăre (de exemplu: 81% Pb + 13% Sb + 5% Sn + 1% Cu).

Din plumb se fabrică table și țevi (de apeduct, de scurgere) care sînt cu atît mai rezistente la coroziune cu cît plumbul este mai curat. Tablele de plumb se utilizează pentru construcția unor aparate chimice, cum este căptușirea cu plumb a camerilor și turnurilor de la fabricile de acid sulfuric. În afară de aliajele menționate la staniu, plumbul moale (99,99% Pb) se întrebuințează la fabricarea acumulatoarelor electrice, cu plăci de plumb. Oxizii de plumb sînt folosiți ca pigmenți în vopsitorie, la emailuri, la fabricarea sticlei cristal și la acumulatoare electrice (PbO_2).

15.6. COMBINAȚIILE Ge, Sn și Pb

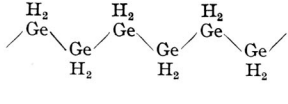
15.6.1. Hidruri

Hidrurile germaniului se obțin prin metodele generale folosite pentru hidrurile de bor și siliciu, și sînt asemănătoare. De exemplu, dacă germanura de magneziu Mg_2Ge, se tratează cu un acid diluat (HCl), rezultă un amestec de GeH_4, Ge_2H_6, Ge_3H_8 ... numite *germani*. Se obțin și prin reacția:

$$GeCl_4 + LiAlH_4 = GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

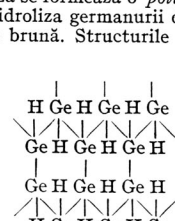
Prin încălzire germanii se descompun, depunînd oglindă de germaniu (ca și As), dar sînt mai puțin inflamabili și hidrolizabili decît silanii.

Din germanura de calciu, Ca_2Ge, prin hidroliză se formează o *poligermenă* $(GeH_2)_x$, substanță amorfă, galbenă, iar prin hidroliza germanurii de sodiu, NaGe, rezultă *poligermine*, $(GeH)_n$, de culoare brună. Structurile lor ar fi următoarele:



poligermena

și



poligermina

În hidrurile germaniului se pot substitui hidrogenii cu radicali hidrocarbonați sau cu deuteriu, *deuterogermani* (GeD_4, GeD_6 ...), sau chiar cu halogeni (GeH_3X ... GeX_4).

Prin reducerea $SnCl_4$ cu $LiAlH_4$, în eter la $-30°$, se poate obține SnH_4, *monostananul* gazos. Stananii (SnH_4, Sn_2H_6) se descompun la temperatura camerii în Sn și H_2, dar nu hidrolizează nici cu soluție de 15% NaOH. Stananii se pot forma și prin acțiunea hidrogenului atomic asupra Sn metalic.

Prin acțiunea hidrogenului atomic asupra Pb metalic ar putea rezulta hidrura de plumb, PbH_4, dar existența acestor hidruri este îndoielnică.

15.6.2. Halogenuri

Halogenurile acestor elemente se pot obține prin metodele generale acționînd cu halogenii liberi asupra metalelor sau prin acțiunea acizilor halogenici asupra oxizilor sau metalelor lor. Se pot obține următoarele halogenuri (tabela 59).

Tabela 59

Halogenurile Ge, Sn și Pb

GeF_4	SnF_4	PbF_4
Gaz incolor (subl. la −37°)	Solid incolor (subl. la 705°)	Cristale galben-deschis (p.t. 600°C)
$GeCl_4$ Lichid incolor (p.f. 83°C)	$SnCl_4$ Lichid incolor (p.f.114°C)	$PbCl_4$ Ulei galben (termic nestabil)
$GeBr_4$ Cristale cenușii (p.t. 26°C)	$SnBr_4$ Cristale albe (p.t. 33°C)	
GeI_4 Cristale roșii (p.t. 146°C)	SnI_4 Cristale portocalii (p.t. 144°C)	

După reacțiile de mai jos, se obține *germano-cloroform*:

$$Ge + 2HCl \text{ (uscat)} = GeCl_2 + H_2$$

$$GeCl_2 + HCl \text{ (uscat)} = GeHCl_3$$

lichid incolor (p.f. 75°) care reacționînd cu Ag_2O formează *oxiclorura de germaniu*, $GeOCl_2$, lichid incolor (p.t. −56°):

$$3GeF_4 + 2H_2O = 2H_2[GeF_6] + GeO_2 \text{ (ca și } SiF_4).$$

$SnCl_4$ fumegă în aer umed (hidrolizează); este miscibilă cu lichide nepolare (CS_2, C_6H_6). Atomii de Cl sînt aranjați tetraedric în jurul Sn și legăturile Sn—Cl sînt în cea mai mare parte covalente ca și în CCl_4 și $SiCl_4$. *Tetraclorura de staniu* hidrolizează treptat, stabilindu-se diferite echilibre:

$$SnCl_4 + 2H_2O = [SnCl_4(H_2O)_2] \rightleftarrows H_2[SnCl_4(OH)_2] \rightleftarrows H[SnCl_3(OH)_2] + HCl$$

$$H[SnCl_3(OH)_2] + H_2O \leftrightarrows H_2[SnCl_3(OH)_3]$$

Introducînd $SnCl_4$ în puțină apă acidulată cu HCl, formează *acidul hexaclorostanic*:

$$SnCl_4 + 2HCl = H_2[SnCl_6]$$

cu aranjament octaedric, nestabil, dar care poate forma un cristalohidrat cu $6H_2O \cdot H_2[SnCl_6]$ este un acid tare și sărurile lui sînt stabile în soluții apoase; în soluții concentrate nu hidrolizează nici la fierbere. $(NH_4)_2[SnCl_6]$ sarea lui Pink—ca și $SnCl_4 \cdot xH_2O$, servește ca mordant în vopsirea textilelor și pentru îngreunarea mătasei. $Sn(OH)_4$ coloidal, format în soluțiile apoase, este adsorbit de fibrele textile și apoi formează săruri cu coloranți.

$PbCl_4$ se poate realiza prin reacția:

$$PbO_2 + 4HCl \xrightarrow[\text{(nestabil)}]{\text{la rece}} PbCl_4 + 2H_2O; \quad PbCl_4 \rightleftarrows PbCl_2 + Cl_2$$

nestabilitatea $PbCl_4$ poate fi explicată astfel:

$$PbO_2 + 2HCl = PbCl_2 + H_2O_2 \text{ și } H_2O_2 + 2HCl = Cl_2 + 2H_2O.$$

Dacă peste Ge se trec vapori de $GeCl_4$, atunci rezultă $GeCl_2$,

$$GeCl_4 + Ge \rightleftarrows 2GeCl_2$$

care este incoloră la rece și portocalie la cald ; hidrolizează :

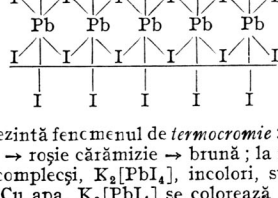
$$GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 2HCl.$$

$Ge(OH)_2$ este un gel de culoare portocalie-roșie. Celelalte dihalogenuri de germaniu se comportă la fel și sînt reducătoare. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, cristale albe, ușor solubile în apă, este un reducător puternic. Din soluțiile sărurilor lor, în prezența de Sn^{2+}, se precipită Hg, Ag, Au, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $R{-}NO_2 \rightarrow R{-}NH_2$ etc.

Halogenurile de Pb^{2+}, sînt puțin solubile la rece, mai solubile la cald ; sînt incolore cu excepția PbI_2, care este galbenă. Dintre combinațiile plumbului sînt colorate doar PbI_2, oxizii și PbS, care probabil nu au rețea ionică, celelalte săruri sînt colorate numai cînd anionul este colorat.

În stare gazoasă (vapori), moleculele $SnCl_2$ și PbX_2 (X = Cl, Br, I) sînt monomere și au o formă unghiulară. De exemplu la Br—Pb—Br, unghiul este de 86°, la Cl—Sn—Cl, unghiul este puțin mai mic decît 120°.

Diiodurile de Ge și de Pb au rețeaua cristalină, ca aceea a CdI. Atomul metalic este înconjurat de 6I.



Iodura de plumb prezintă fenomenul de *termocromie* : la încălzire își schimbă culoarea de la galben → roșie cărămizie → brună ; la răcire revine la galben. PbI_2 formează ioni complecși, $K_2[PbI_4]$, incolori, stabili în absența apei, sau cu exces de KI. Cu apa, $K_2[PbI_4]$ se colorează în galben, deoarece se descompune la PbI_2. $K_2[PbI_4]$ se întrebuințează uneori ca reactiv pentru decelarea apei din dizolvanți organici.

15.6.3. Oxizi și săruri ale oxiacizilor

GeO_2 și SrO_2 sînt stabili la temperatură înaltă. PbO_2 este termic mai puțin stabil și se obține prin reacțiile următoare :

$$Pb^{2+} + Cl_2 + 2H_2O = \underset{\text{(brun)}}{PbO_2} + 2Cl^- + 4H^+$$

sau

$$\underset{\text{(roşu)}}{Pb_3O_4} + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

PbO_2 este un oxidant, care la încălzire cedează oxigen şi se formează miniu:

$$3PbO_2 \xrightarrow{344°C} Pb_3O_4 + O_2;$$

prin încălzire cu acid sulfuric concentrat, cedează oxigen, iar cu acid clorhidric concentrat eliberează clor:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 1/2\ O_2 + H_2O$$

$$PbO_2 + 4HCl = Cl_2 + PbCl_2 + 2H_2O.$$

Dioxizii de Ge, Sn şi Pb cu oxizii alcalini, formează respectiv *germanaţi, stanaţi* şi *plumbaţi*, de tipul $M^I_2M^{IV}O_3$, care sînt solubili în apă. Prin topirea acestor oxizi cu MOH (la Sn şi Pb) rezultă *hidroxisăruri izomorfe:*

$$SnO_2 + MOH \xrightarrow{\text{topire}} M_2[Sn(OH)_6] \quad \text{(hidroxistanat)}$$

$$PbO_2 + 2CaO \xrightarrow{\text{încălzire}} Ca_2PbO_4.$$

Ca_2PbO_4 este stabil numai în stare solidă, în care, cu ajutorul razelor X nu se disting grupe PbO_4, ci numai ioni Pb^{4+}, O^{2-} şi M^{2+} ca şi în Mg_2SnO_4 sau $ZnSnO_4$, cînd se distinge Sn^{4+} dar nu SnO_4^{2-}.

Dacă la o soluţie de *stanat de sodiu* se adaugă cantităţi mici de un acid tare, se formează un precipitat voluminos, solubil în acizi tari şi în M^IOH. Precipitatul voluminos este un gel reversibil, care proaspăt precipitat se dizolvă în acizi şi se numeşte *acid α-stanic*. Dacă îmbătrîneşte sau dacă se obţine din Sn şi HNO_3 concentrat, nu se mai dizolvă în acizi şi se numeşte *acid β-stanic* (metastanic).

Acidul *α-stanic* la îmbătrînire, prezintă spectrul X asemănător cu al SnO_2 şi-i scade solubilitatea. Dacă la început precipită *hidroxidul stanic*, $Sn(OH)_4$, *monomer*, în timp însă se autocondensează cu eliminare de H_2O şi formează molecule din ce în ce mai mari, iar la urmă, oxidacvat: $SnO_2 \cdot xH_2O$. Hidroxidul $Sn(OH)_2$ este amfoter, formînd $SnCl_2$ cu HCl sau *hidroxostanaţi* cu NaOH, adică $Na[Sn(OH)_3]$ sau $Na_2[Sn(OH)_4]$. Soluţiile apoase de hidroxostanaţi sînt reducătoare; de exemplu, separă metalul din hidroxidul de cupru sau din hidroxidul de bismut.

Pb_3O_4 este ortoplumbat de plumb, $Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4$ de culoare roşie, numit *miniu*. Se obţine prin încălzirea PbO în aer la 450—500°; la 550° se descompune cu cedare de oxigen. Miniul se utilizează ca pigment de ulei pentru protejarea fierului.

Plumbul topit se oxidează cu oxigenul din aer şi formează PbO galben (*litargă*). Prin calcinarea $Pb(OH)_2$ rezultă PbO roşu (*masicot*).

PbO foarte puțin solubil în apă este amfoter ; formează *hidroxiplumbați* :

$$PbO + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Pb(OH)_3] \text{ sau } Na_2[Pb(OH)_4].$$

$Pb(OH)_2$ de asemenea puțin solubil în apă, dă o soluție cu caracter bazic, dar este amfoter.

Prin încălzirea $GeCl_4$ cu acid hipofosforos, precipită GeO hidratat galben, $GeO \cdot xH_2O$, care prin încălzire în atmosferă inertă dă GeO negru.

SnO rezultă prin calcinarea oxalatului, în absența oxigenului :

$$Sn(C_2O_4) = \underset{\text{negru}}{SnO} + CO + CO_2$$

Cele mai solubile săruri de plumb sînt $Pb(NO_3)_2$ și $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, care hidrolizează în soluții apoase, mai ales acetatul.

Prin acțiunea carbonaților alcalini asupra soluțiilor conținînd Pb^{2+}, la rece, se formează $PbCO_3$ (asemănător cu ceruzita naturală) ; iar la cald se formează carbonatul bazic $2PbCO_3Pb(OH)_2$, utilizat ca pigment alb (alb de plumb) cu putere mare de acoperire. Tehnic, albul de plumb se obține prin acțiunea simultană a vaporilor de acid acetic și CO_2 asupra plăcilor de plumb. În timp, albul de plumb se înegrește datorită PbS, format cu urmele de H_2S din aer. De aceea picturile vechi par că sînt afumate.

$PbSO_4$, izomorf cu $BaSO_4$, de culoare albă, practic insolubil în apă, este folosit la dozarea Pb^{+2}. Se deosebește de $BaSO_4$, prin dizolvarea sa în hidroxid alcalin :

$$PbSO_4 + 3NaOH = Na[Pb(OH)_3] + Na_2SO_4.$$

$Pb(SO_4)_2$ rezultă prin dizolvarea anodică a plumbului metalic în acid sulfuric concentrat. *Tetraacetatul de plumb* se separă ca ace albe cînd se tratează Pb_3O_4 roșu cu acid acetic concentrat fierbinte. Tetraacetatul este folosit în chimia organică ca agent de oxidare sau ca agent de metilare (de exemplu din trinitrotoluen se obține trinitroxilen).

15.6.4. Combinații cu sulf și azot

Sulfurile GeS_2 și SnS_2 se dizolvă în sulfuri alcaline formîndu-se *tiogermanați*, respectiv *tiostanați* : $(NH_4)_2[GeS_3]$, $Na_2[SnS_3]$ și $Na_4[SnS_4]$ solubili, dar care pot cristaliza cu multe molecule de apă, asemănător cu As și Sb. Din soluțiile lor apoase prin acidulare se reprecipită sulfurile GeS_2 și SnS_2.

GeS este termic cea mai stabilă sare a G)əII). Sub acțiunea acidului hipofosforos în HCl 6M, din GeS_2 rezultă $GeCl_2$:

$$GeS_2 + 2HCl + H_3PO_2 + H_2O = GeCl_2 + H_3PO_3 + 2HS ;$$

la neutralizarea soluției și barbotare de H_2S rezultă GeS:

$$GeCl_2 + S^{2-} = GeS + 2Cl^-.$$

SnS, brună, nu se solvă decît în polisulfură de amoniu (sulfură de amoniu galbenă) formînd tiostanat. PbS are un produs de solubilitate foarte mic $S_{PbS} = 3{,}4 \cdot 10^{-28}$ și cristalizează cu rețea de NaCl.

Iodurile de Ge, Sn și Pb în amoniac lichid reacționează, cu amida de potasiu, sau numai cu NH_3 lichid astfel:

$$GeI_4 \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{amida}}{Ge(NH_2)_2} \xrightarrow{150^\circ} \underset{\text{germanam}}{(GeN)_2NH} \xrightarrow{\text{încălzire}} \underset{\text{nitrura}}{Ge_3N_4}$$

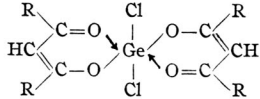
$$GeI_2 \xrightarrow{NH_3 \text{ lichid}} Ge:NH \ (\textit{imida})$$

$$SnI_4 + 6KNH_2 = \underset{\text{amonostanat}}{K_2[Sn(NH_2)_6]} + 4KI$$

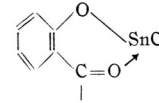
$$PbI_2 + 2KNH_2 = PbNH \ (\textit{imida}) + 2KI + NH_3$$

15.6.5. Combinații complexe

În afară de acidocomplecșii menționați în cele precedente (halogeno-, hidroxi-, tio-complecșii etc.), elementele Ge, Sn și Pb dau o serie de combinații de adiție cu liganzi conținînd atomi donori ca N, O, S, P, în special cu tetrahalogenurile respective. Se obțin complecși în raport de combinare 1:1 sau 1:2, de exemplu $GeF_4 \cdot S(CH_3)_2$; *cis*-$SnCl_4(acetone)_2$; *trans*-$SnCl_4[N(CH_3)_3]_2$ și cu alți liganzi, cum ar fi 2,2'-dipridil, β-dicetone, mercaptani și alții. Exemple:



dicloro bis (β-dicetone)germaniu (IV)



triclorură ortohidroxialchilfenonă staniu (IV).

$H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ *(trioxalatogermaniu(IV) de dihidrogen sau acid trioxalatogermanic)*

$[Ge(acac)_3]^+ Cl^-$ (*clorură de tris-acetilacetonat de germanin*(IV))

În general, compușii complecși ai Ge, Sn și Pb sînt hexacoordinați în aranjament octaedric, dar se formează complecși și cu număr de coordinație 4 sau 3 pentru metalele acestea în stare bivalentă (tio-complecși, hidroxocomplecși etc.).

15.6.6. Compuși organometalici

Se obțin compuși organometalici ai acestor elemente cu alchili, etene, ciclopentadienil, arili, prin metodele generale amintite. Exemple:

$$GeCl_4 + 4C_6H_5Br + 8Na \rightarrow (C_6H_5)_4Ge + 4NaBr + 4NaCl$$

Tetrafenil germaniu este o substanță solidă, cu p.t. 233 °C, care se volatizează fără descompunere și nu este atacat de soluții alcaline nici la fierbere.

$$SnCl_4 + 4RMgX = R_4Sn + 2MgX_2 + 2MgCl_2$$

$$SnCl_2 + RCl \quad = RSnCl_3$$

În general, *tetraalchiliii* sînt substanțe lichide, insolubile în apă, dar se solvă în dizolvanți organici. Aceștia nu coordinează și nici nu polimerizează. Alchilii de plumb sînt mai puțin stabili termic decît cei ai Ge și Sn.

Compuși care conțin legătura metal-metal se pot obține prin reacții analoge reacției Würtz:

Mai întîi:

$$R_4Ge + HBr = R_3GeBr + RH$$

$$2RGeBr + 2Na = R_3Ge - GeR_3 + 2NaBr.$$

Rezultă în acest fel *digermani, distanani,* chiar și compuși organometalici, care conțin legătura Pb—Pb, dar ei sînt nestabili.

Sînt cunoscuți și derivați poligermanici, precum și compuși micști, de exemplu $(CH_3)_3Ge—Si(CH_3)_3$.

Germaniul și plumbul formează și compuși analogi eterilor și a altor combinații organice:

$$2(C_2H_5)_3GeBr + Ag_2CO_3 = (C_2H_5)_3Ge—O—Ge(CH_3)_3 + 2AgBr + CO_2.$$

eter bistrimetilgermaniu

De asemenea din halogenurile de tipul R_2PbX_2 cu KBH_4 în soluții eterice se obțin *plumbani,* R_2PbH_2, care dau reacții de adiție, cu alchenele:

$$R_2PbH_2 + 2CH_2 = CH_2 \rightarrow R_2Pb(C_2H_5)_2.$$

O combinație organometalică a plumbului este și $Pb(C_2H_5)_4$, utilizată ca antidetonant la motoarele cu ardere internă.

ELEMENTE TRANZIŢIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL $(n-1)d$.

Capiolul 16

METALE DIN SUBGRUPA A III-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC: Sc, Y, La şi Ac

16.1. GENERALITĂŢI

De-a lungul perioadelor, în sistemul periodic, pînă la elementul $_{21}$Sc, un atom se deosebeşte de precedentul printr-un electron adăugat într-un *orbital exterior* din învelişul electronic cel dinafară, al atomului precedent.

De exemplu, la $_{20}$Ca toţi orbitalii interiori şi orbitalul 4*s* sînt ocupaţi cu electroni ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$).

De la $_{21}$Sc mai departe, în loc să înceapă ocuparea orbitalilor 4*p*, se ocupă în continuare orbitalii 3*d* din stratul penultim. Orbitalii *d* fiind în număr de 5, urmează în sistemul periodic o serie de *10 elemente* numite *elemente tranziţionale* ($_{21}$Sc, $_{22}$Ti, $_{23}$V, $_{24}$Cr, $_{25}$Mn, $_{26}$Fe, $_{27}$Co, $_{28}$Ni, $_{29}$Cu, $_{30}$Zn), la care se adaugă succesiv cîte un electron în orbitalii 3*d*. După această serie de 10 elemente, de la $_{31}$Ga se continuă completarea orbitalilor 4*p* (Tabela 60).

Tabela 60

Structura electronică a elementelor din subgrupa a III-a secundară.

	K	L	M	N	O	P	Q	
$_{21}$Sc	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^1$	$4s^2$				$[Ar]3d^14s^2$
$_{39}$Y	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^1$	$5s^2$			$[Kr]4d^15s^2$
$_{57}$La	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^6d^1$	$6s^2$		$[Xe]5d^16s^2$
$_{89}$Ac	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$	$[Rn]6d^17s^2$
								$(n-1)d^1ns^2$

Fenomenul se repetă şi în perioadele 5 şi 6.

Elementele tranziţionale sînt, fără excepţie, *metale*. Ele pot să piardă electroni, *formînd ioni pozitivi* şi nu formează ioni monoatomici negativi decît cu foarte puţine excepţii în unele combinaţii complexe. Electronii din orbitalii *d* nu participă la reacţii decît după ce reacţionează electronii

din orbitalii *s* ai stratului exterior superior. Ca elemente, aceste metale au rețele metalice tipice și toate proprietățile lor se diferențiază gradual. Elementele tranziționale formează hidruri interstițiale (cu foarte puține excepții), carburi, nitruri și boruri.

Cele trei serii de metale tranziționale încep cu elementele *scandiu, ytriu* și *lantanul*, la care se adaugă *actiniu*, din perioada a 7-a. Aceste elemente (Sc, Y, La, Ac) constituie subgrupa a III-a secundară din sistemul periodic. Lîngă *lantan*, în sistemul periodic se află o serie de 14 elemente (58—71) care se aseamănă în proprietăți atît între ele, cît și cu lantanul, de aceea V. M. Goldschmidt le-a numit *lantanide*. Tot așa, lîngă *actiniu* se află o altă serie de 14 elemente (90—103) care au fost numite *actinide*. Caracteristic lantanidelor și actinidelor este completarea cu electroni a substratului de orbitali $(n-2)f$, ai atomilor respectivi. Lantanidele și actinidele vor fi descrise aparte.

Oxizii scandiului, ytriului, lantanului și ai lantanidelor au fost numiți *pămînturi rare*, deoarece se găsesc în natură, în cantități ceva mai mari, numai în puține locuri în scoarța pămîntului. Aceste elemente se găsesc aproape totdeauna împreună. Singur scandiu s-a găsit în unele minereuri fără să fie prezente și celelalte pămînturi rare. De astfel, scandiu se apropie mai mult de aluminiu, elementul al doilea din grupa a III-a, principală.

Actiniul este un element radioactiv, care se găsește numai în cantități extrem de mici alături de uraniu.

Scandiul, ytriul și lantanul formează numai ioni trivalenți (Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}), corespunzînd, ca valență maximă, numărului grupei. Pentru formarea acestor ioni se elimină $2e^-$ din orbitalul *s* exterior și unicul electron din orbitalii *d*, imediat inferiori, deoarece acești electroni au energii aproape egale.

Ionii trivalenți formați au configurația gazului rar precedent (Ar, Kr, Xe). Configurația lor electronică este înscrisă în tabela 60.

16.2. ISTORIC

Existența scandiului a fost prevăzută de către D. I. Mendeleev pe baza sistemului periodic al elementelor. *Scandiul* a fost separat sub formă de oxid (Nilson, 1879) dintr-un minereu *thorveitita*, $(Y, Sc)_2[Si_2O_7]$, care conține pînă la 37% Sc_2O_3, găsit prima oară în Norvegia apoi în Madagascar și Brazilia. I s-a dat numele de scandiu, după numele peninsulei Scandinave.

Scandiul, ytriul și lantanul se găsesc în natură mai ales sub formă de silicați și fosfați. Cel mai des întîlnit este *ytriul*, al cărui oxid — pămînt de Ytter — a fost găsit de Johan Gadolin (1794) într-un minereu de la Ytterby (Suedia).

Lantanul, descoperit în 1839 de Mosander, i s-a dat numele de lantan (în greceşte înseamnă „a fi ascuns"), ceea ce arată greutatea întîmpinată la separarea oxidului său de oxizii celorlalte metale rare cu care se găsește împreună și care sînt foarte asemănătoare prin reacțiile lor.

16.3. OBȚINERE ȘI PROPRIETĂȚI

Aceste elemente se pot obține în stare metalică prin electroliza clorurilor lor sau prin reducerea (deplasarea) clorurilor respective cu metalele alcaline.

Scandiul și ytriul sînt stabile în aer uscat, iar cu apa reacționează încet. Lantanul metalic are culoare albă cînd este proaspăt lustruit, dar fiind mai reactiv decît Sc și Y el se acopere, chiar în aer uscat, cu un strat de oxid albăstrui. Ținut în aer umed se transformă încetul, total, în $La(OH)_3$. Lantanul reacționează direct cu hidrogenul și azotul.

Scandiul, ytriul și lantanul se dizolvă în acizi, dar nu și în baze, ceea ce le deosebesc de aluminiu. Deși combinațiile lor au compoziții analoge cu cele ale Al, totuși au proprietăți ce se aseamănă mai mult cu cele ale metalelor alcalino-pămîntoase, mai accentuat la Y și La. Dintre ele, scandiul se apropie cel mai mult de Al. Diferite proprietăți și constante fizice sînt date în tabela 61.

Tabela 61

Constantele fizice ale elementelor din subgrupa a III-a secundară

	Sc	Y	La	Ac
Masă atomică	44,956	88,905	138,91	[227]
Stare de oxidare	3+	3+	3+	3+
Electronegativitatea	1,3	1,3	1,1	1,1
Energia de ionizare (eV)				
(1)	6,56	6,4	5,5	—
(2)	12,9	12,1	11,2	—
(3)	24,8	20,0	18,8	—
Potențial normal E_0 V	−1,88	−2,37	−2,52	—
Raza ionică M^{3+}(Å)	0,81	0,90	1,06	1,11
Raza atomică (Å)	1,44	(1,6)	1,87	1,87
Volum atomic	14,5	20,4	22,4	22,4
Greutate specifică g/cm³	3,1	4,34	6,2	10,1
P.t. °C	1397	1477	887	1050
P.f. °C	2400	2500	1800	—
Rețea cristalină	c.f.c.(h)	h	h(c.f.c.)	c.f.c.
Răspîndire %	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-14}$

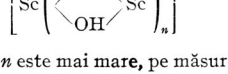
Prin calcinarea carbonaților, azotaților sau oxalaților respectivi, rezultă *oxizii* Sc_2O_3, Y_2O_3 și La_2O_3, ca pulberi albe. Acești oxizi sînt puțin solubili în apă, dar au proprietăți mai accentuate decît Al_2O_3. Tensiunea de descompunere termică a carbonaților și azotaților scade de la Sc la La, pe măsura creșterii caracterului lor bazic. Oxizii acestor elemente reacționează energic cu apa, ca și CaO:

$$La_2O_3 + 3H \cdot OH = 2La(OH)_3.$$

Chiar dacă sînt calcinați, oxizii reacționează cu acizii formînd sărurile corespunzătoare.

Prin tratarea soluțiilor sărurilor lor solubile cu hidroxizii alcalini sau cu NH_4OH se formează precipitate gelatinoase de hidroxizi: $Sc(OH)_3$, $Y(OH)_3$ și $La(OH)_3$, care nu se dizolvă în exces de reactiv, ceea ce dovedește că au numai caracter bazic și nu amfoter ca $Al(OH)_3$.

Ionii Sc^{3+} au o mai mare tendință de a hidroliza decît lantanidele și formează un polimer de tipul:



în care lanțul crește, deci n este mai mare, pe măsură ce pH-ul soluției crește.

Scandiu nu formează un hidroxid definit, ci mai curînd un *oxid acvat*, $Sc_2O_3 \cdot nH_2O$. Se cunoaște și ScO(OH), similar ca structură cu AlO(OH). Oxid acvatul se dizolvă în NaOH concentrat și cristalizează $Na_2[Sc(OH)_6] \cdot 2H_2O$.

Dacă oxidul este încălzit cu Li_2O sau Na_2O se formează compusul Li(Na) ScO_2, ușor hidrolizabil.

Bazicitatea hidroxizilor crește de la Sc la La. Hidroxidul de lantan este o bază destul de tare, absoarbe și fixează CO_2, formînd $La_2(CO_3)_3$ și descompune sărurile de amoniu, punînd în libertate NH_3.

Ionii Sc^{3+}, Y^{3+} și La^{3+} sînt incolori și hidrolizează puțin cu apa, cele mai hidrolizabile fiind sărurile de scandiu. Clorurile, bromurile și iodurile, MX_3, se dizolvă ușor în apă, dar fluorurile $M^{III}F_3$ sînt greu solubile (asemănare cu CaF_2).

Oxizii acestor metale amestecați cu cărbune și încălziți în curent de clor, formează MCl_3, ca mase albe delicvescente, care din soluții apoase depun cristalohidrați. Prin încălzire, cristalohidrații se descompun cu separare de HCl, ca și $AlCl_3$.

Bromurile și *clorurile* sînt asemănătoare.

Sulfații, azotații, acetații formează și ei cristalohidrați solubili în apă. Sulfatul de scandiu este mai ușor solubil decît cel de lantan, ytriul se află la mijloc. Cu sulfați alcalini formează săruri complexe — *acidocomplecși* — de tipul $M^I[M^{III}(SO_4)_2].nH_2O$ sau $M^I_3[M^{III}(SO_4)_3]$ și chiar *acizii complecși* $H_3[M^{III}(SO_4)_3]$, dar nu formează alauni. Carbonații, fosfații și oxalații sînt practic insolubili. De exemplu, oxalații de Sc, Y și La se precipită chiar în soluții acide, permițînd astfel separarea lor. În afară de sulfații complecși menționați, Sc, Y și La formează diferite alte tipuri de acidocomplecși cu număr de coordinație 4, 5 și 6:

$(NH_4)_3[ScF_6]$, $K_3[ScF_6]$, $K_2[ScF_5]$ și $K[ScF_4]$, stabili în soluții apoase. Stabilitatea fluorurilor complexe $M^I_3[M^{III}F_6]$ scade cu creșterea razei ionice a M^{III}. Oxalații complecși de tipul $M^I_3[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ sau $M^I[M^{III}(C_2O_4)_2]$, sînt mai puțin stabili ca și $M^I[Sc(CO_3)_2] \cdot xH_2O$.

Obținerea complecșilor cu liganzi care conțin azot ca donor, este problematică, dar Sc, Y și La formează chelați cu hidroxiaciziorganici, β-dicetone, acetilacetona, oxina ș.a.

Complexul Sc cu tenoyl-trifluoracetona (TTA), adică trifluordicetobutiltiofen, $F_3C.CO.CH_2\ CO.C_4H_3S$, poate fi extras din soluții apoase cu exces de TTA într-un solvent ca benzenul la un pH = 1,5 — 2,0, spre deosebire de complecșii corespunzători ai lantanidelor.

Extracția *oxinatului de scandiu* în cloroform se poate face cantitativ într-o singură operație. *Acetilacetonatul de scandiu* este volatil (~200°), în timp ce acetilacetonații lantanidelor se descompun termic.

Relativ recent s-au obținut complecși de Sc° și Y°, $[Sc°(dipy)_3(THF)_3]$ și $[Y°(dipy)_3(THF)_3]$, prin reducerea $ScCl_3$ și YCl_3 cu litiu în solventul tetrahidrofuran (THF), conținînd 2,2'dipyridyl.

Actiniu, Ac. După lantan în subgrupa a III-a secundară a sistemului periodic este situat *Actiniu*, un element puternic radioactiv, cu viață foarte scurtă și care se obține greu în cantități mai apreciabile.

Actiniul se găsește în cantități foarte mici în mineralele de uraniu, aproximativ de 1/300 mai puțin decît radiul. A fost descoperit de către A. Debièrne, în anul 1899, în rezidurile unei pechblende ($U^{IV}_3.U^{VI}O_8$). În decursul operațiilor de separare, actiniul coprecipită în fracțiunea care conține lantanide. La început s-a obținut oxid de lantan cu un conținut de 1—2% Ac_2O_3. Abia în anul 1950 s-a izbutit să se separe, cu ajutorul unei rășini schimbătoare de ioni, foarte mici cantități de combinații pure de actiniu.

În reacțiile sale, actiniul este foarte asemănător cu lantanul, dar mai bazic decît acesta, ceea ce îl apropie și mai mult de calciu.

Actiniul metalic a fost obținut (cîteva miligrame) prin reducerea fluorurii AcF_3 cu litiu, la 1200°C.

Actiniul se dezintegrează prin radiații succesive de particule β și α, pînă la AcD, care este $^{207}_{82}Pb$ stabil.

Azi se pot obține preparate pure de actiniu pe cale artificială, prin bombardare cu neutroni a radiului.

$$^{226}_{88}Ra + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{227}_{88}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}_{89}Ac$$

Și de aici, actiniul a putut fi separat cantitativ (F. Hagemann, 1950) de Th, Po, Bi și Pb, prin extracția lui sub forma complexului cu tenoiltrifluoroacetona (TTA) și pe schimbători de ioni. Prin precipitarea din soluție a AcF_3 și reducerea fluorurii uscate cu vapori de litiu la 1100—1275°C sau reducerea $AcCl_3$ cu vapori de potasiu la 350°C se obține actiniul metalic, alb ca argintul.

Au fost studiate, chimic și structural o serie de combinații ale actiniului: *halogenurile* AcF_3, $AcCl_3$ și $AcBr_3$, *oxihalogenurile* AcOF, AcOCl și AcOBr, apoi Ac_2O_3, Ac_2S_3, $AcPO_4.1/2\ H_2O$, $AcPO_4$, AcH_3, obținute numai în cîteva miligrame. Toate acestea s-au dovedit a fi de același tip cu combinațiile corespunzătoare ale lantanului, cu excepția fosfatului anhidru.

Capitolul 17

METALE DIN SUBGRUPA A IV-a SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Ti, Zr, Hf.

17.1. GENERALITĂŢI

Această subgrupă este formată din elementele *titan*, *zirconiu* şi *hafniu*, la care, după consideraţiile mai vechi, se ataşa şi *toriu*.

Structura electronică a elementelor din această subgrupă este redată în tabela 62, caracteristicilor fiind $(n-1)d^2$, ns^2

Tabela 62

Structura electronică a elementelor din subgrupa a IV-a

	K	L	M	N	O	P	Caracteristici
$_{22}$Ti	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^2$	$4s^2$			$3d^24s^2$
$_{40}$Zr	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^2$	$5s^2$		$4d^25s^2$
$_{72}$Hf	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^2$	$6s^2$	$5d^26s^2$
							$(n-1)d^2ns^2$

Azi, toriul este considerat ca făcînd parte din grupa *actinidelor*, asemănătoare cu grupa *lantanidelor*. Toriul, după unele din proprietăţile sale, se aseamănă cu zirconiul şi hafniul, dar după modul de completare a nivelelor sale electronice corespunde lantanidelor, respectiv actinidelor:

$$_{90}\text{Th}\ 1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}4s^2p^6d^{10}f^{14}\ 5s^2p^6d^{10}f^1\ 6s^2p^6d^1\ 7s^2$$

deci caracteristica sa ar fi $(n-2)f^1$, $(n-1)d^1$, ns^2. Deşi această aranjare a electronilor nu este pe deplin sigură, totuşi toriul se studiază la grupa actinidelor.

Elementele din sugrupa a IV-a secundară, Ti, Zr şi Hf manifestă proprietăţile carecteristice elementelor tranziţionale. Ele sînt paramagnetice şi prezintă mai multe trepte de valenţă. Cei doi electroni din orbitalii *d* sînt

la un nivel de energie foarte apropiat de cel al celor doi electroni din orbitalul *s*, de pe stratul ultim. Energia necesară pentru a smulge unii sau alţii din electronii acestor atomi este de acelaşi ordin de mărime şi aceasta poate să mobilizeze succesiv cei doi electroni de pe stratul ultim exterior, apoi unul sau doi electroni din stratul penultim incomplet. Prin urmare, valenţa acestor elemente este variabilă: II, III sau IV.

Prin treptele sale de valenţă inferioare, II şi III, titanul se manifestă net metalic. Aceste valente corespund cationilor Ti^{2+} şi Ti^{3+}. Prin treapta de valenţă IV, Ti^{4+}, titanul se manifestă ca un metaloid, legîndu-se prin covalenţă. De exemplu, $TiCl_4$ este comparabilă cu $SiCl_4$. Pe măsură ce coborîm în grupă, de la titan spre hafniu, stabilitatea treptelor de valenţă inferioară scade. Compuşii corespunzători treptelor de valenţă II şi III ai zirconiului şi hafniului au fost obţinuţi mult mai greu şi mai tîrziu, încît existenţa lor a fost mult timp nesigură. De asemenea se observă şi influenţa volumului atomic, incluzînd în grupă şi toriu, avem:

	Ti	Zr	Hf	Th
Volum atomic	10,64	14,0	13,7	19,2

În măsura în care volumul atomic creşte, caracterul metaloidic scade, accentuîndu-se caracterul metalic. De exemplu, $TiCl_4$ este covalentă (p.f. = 136°C) şi se hidrolizează în trepte, în timp ce, dacă luăm în considerare şi toriul, $ThCl_4$ este electrolit (p.t. = 820°C) şi se ionizează normal în Th^{4+} şi Cl^-.

Elementele Ti, Zr şi Hf formează cationi oxigenaţi de forma MO^{2+} (titanil, zirconil şi hafnil) sau $M(OH)_2^{2+}$, deci hidroliza s-ar opri la o treaptă intermediară. În acelaşi timp tăria ortoacizilor, H_4MO_4, a căror existenţă se contestă, se micşorează încît la hidroxidul de toriu este nulă $Th(OH)_4$, fiind numai bazic. La Ti, Zr şi Hf, se consideră că prin hidroliza MX_4 nici nu se formează un $M(OH)_4$, ci oxizii-acvaţi corespunzători, $MO_2.xH_2O$.

Chimia toriului se mai deosebeşte şi în multe alte privinţe de chimia titanului, zirconiului şi hafniului. Astfel există abateri în mersul crescînd în grupă a greutăţilor specifice sau a punctelor de topire.

De exemplu:	Ti	Zr	Hf	Th
greutate specifică	4,49	6,52	13,07	11,71
p.t. °C	1725	1860	2230	1690

Se manifestă de asemenea deosebiri în compoziţia şi proprietăţile hidrurilor, carburilor, azoturilor şi alte combinaţii de toriu, faţă de cele ale Ti, Zr şi Hf. În afară de acestea, un argument puternic în favoarea apartenenţei toriului la seria actinidelor este şi faptul că el se găseşte în natură împreună cu uraniul şi lantanidele şi nu împreună cu zirconiul şi hafniul.

Între zirconiu şi hafniu exista o analogie foarte strînsă, întrucît în natură, hafniul însoţeşte totdeauna zirconiul. Aceste elemente au mai mulţi izotopi naturali (tabela 63).

Tabela 63

Izotopii naturali ai elementelor din subgrupa a IV-a

Elementul	Izotopii și proporția lor
47,889 $_{22}$Ti	46(7,95) ; 47(7,75) ; 48(73,45) ; 49(5,51) ; 50(5,34)
91,257 $_{40}$Zr	90(51,46) ; 91(11,23) ; 92(17,11) ; 84(17,40) ; 96(2,80)
178,54 $_{72}$Hf	174(0,19) ; 176(5,26) ; 177(18,51) ; 178(27,16) 179(13,79) ; 180(35,09)

17.2. ISTORIC

În 1795, M. H. Klaproth a descoperit dioxidul TiO_2 (rutil), ca oxidul unui element necunoscut pînă atunci, căruia i-a dat numele de *titan*. Titanul metalic ca element a fost separat de J. J. Berzelius (1825) prin acțiunea sodiului asupra fluorotitanatului de potasiu, $K_2[TiF_6]$. Dar numai în 1910, prin acțiunea Na asupra $TiCl_4$, s-a obținut titan metalic de puritate 99,9%.

Oxidul de zirconiu, ZrO_2, a fost separat tot de către Klaproth (1787) dintr-un mineral, numit *zircon* ($ZrSiO_4$), găsit în Ceylon. Mai tîrziu, 1824, Berzelius a obținut zirconiu metalic impur, prin reducerea fluorozirconatului de potasiu sau a $ZrCl_4$ cu sodiu metalic. De la mineralul *zircon*, derivă numele elementului *zirconiu*.

Hafniu a fost găsit în mineralele cu zirconiu, de către G. V. Hevesy și D. Coster (1922) și a fost numit după numele vechi al orașului Kopenhaga *Hafniae*. Inițial a fost numit *Celțiu*, numire care se mai utilizează încă și azi în unele cărți franceze.

Descoperirea hafniului a fost mult întîrziată din cauză că elementul acesta, cu număr de ordine 72, era căutat printre *lantanide*.

Numai după ce a fost lămurită teoria structurii straturilor electronice și s-a stabilit că lantanidele, care completează substratul $4f$ cu 7 orbitali, nu pot fi mai multe decît 14 elemente (nr. 58...71), s-a ajuns la concluzia că Hf nu poate face parte dintre lantanide ci aparține grupei a IV-a din sistemul periodic și este un homolog al zirconiului.

17.3. STARE NATURALĂ

Cele mai mari cantități de titan se găsesc în stare fin divizată în bauxită și alumino-silicați, care pot să conțină 1—3% TiO_2. Cele mai importante minerale de titan și zirconiu sînt: *ilmenita* ($FeTiO_3$), *rutil* (brookit sau anatas) TiO_2, *titanit* (sphen) $Ca(TiOSiO_4)$ *perovschit* ($CaTiO_3$), *zirkon* ($ZrSiO_4$), *baddeleyt* (ZrO_2), *eudalit*, un minereu complex ce conține pînă la 14% ZrO_2.

Mineralele de titan, în depozite mai mari, se găsesc în Canada, SUA, Africa de Sud, India, Norvegia, URSS etc. Mineralele de zirconiu, mai ales ca $ZrSiO_4$, se găsesc în Brazilia, India, Ceylon, Australia. Hafniul nu formează minerale aparte, el însoțește zirconiul. În Norvegia și Madagascar se găsește un mineral de scandiu, un silicat cu formula $Sc_2(Si_2O_7)$, numit *tortveitia* însoțit de Zr și Hf, care se află în proporție egală, ajungînd la 1—2% în mineralul de scandiu.

În Republica Socialistă România există depozite aluvionare nisipoase de *ilmenită-zircon-granați* în zonele subcarpatice meridionale (de exemplu Valea Argeșului), în regiunea izvoarelor Mureșului ca minereu mixt, *ilmenită-titanit-zircon* și în județul Cluj ca minereu *magnetită-ilmenită-zircon*.

17.4. PRELUCRAREA MINEREURILOR CARE CONȚIN Ti, Zr

Minereurile brute se concentrează în minerale utile prin metode hidrogravitative (prin spălare cu apă în jgheaburi, pe mese de concentrare în separatoare spirală), ajungîndu-se astfel la un preconcentrat cu 10—20% TiO_2. Urmează o separare electromagnetică într-un cîmp slab pentru îndepărtarea magnetitei (Fe_3O_4), apoi a ilmenitei ($FeTiO_3$) și granatului $(M^{II}_3M^{III}_2)[SiO_4]_3$ în care M^{II} = Mg, Ca, Mn(II), Fe(II), iar M^{III} = Al, Fe(III), Mn (III), Cr(III), de culoare roșie pînă la neagră. În continuare se face o separare electromagnetică a rutilului (TiO_2) și zirconului ($ZrSiO_4$) în cîmp puternic, urmată de o separare electrostatică sau prin flotație a rutilului de zircon.

Procedeele de prelucrare a concentratelor depind de natura mineralelor de titan, respectiv de zirconiu.

Să considerăm prelucrarea minereului concentrat în conținut de ilmenită prin solvire acidă. Concentratul se dezagregă cu H_2SO_4 de anumită concentrație prin încălzire la 120°, temperatură inițială care se ridică pînă la 200°C și apoi se diluează cu apă.

$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + FeSO_4 + 3H_2O,$$
$$FeTiO_3 + 2H_3SO_4 = TiO(SO_4) + FeSO_4 + 2H_2O,$$
$$Fe_2O_3(Fe_3O_4) + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + xH_2O,$$

la diluare cu apă:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow (TiO)(SO_4) + H_2SO_4.$$

Soluția care conține și $Fe_2(SO_4)_3$ se reduce cu strujitură de fier.

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4.$$

Terminarea reacției de reducere a Fe^{3+} la Fe^{2+}, se constată prin colorarea soluției în violet, pentru că începe să se reducă Ti^{4+} la Ti^{3+} după reacția:

$$2\overset{IV}{TiOSO_4} + Fe + 2H_2SO_4 = \overset{III}{Ti_2(SO_4)_3} + FeSO_4 + 2H_2O$$

Totul se răcește la $-5 \ldots -10$°C, cînd se separă $FeSO_4.7H_2O$ cristalizat. Soluția filtrată, care conține sulfat de titanil, se hidrolizează prin diluare cu apă, fierbere și adaos de germeni de precipitare, apoi se filtrează:

$$TiO.SO_4 + H_2O \rightarrow TiO_2.xH_2O + H_2SO_4$$

Însămînțările pentru hidroliză se fac cu suspensie coloidală slab alcalină de $TiO_2.xH_2O$ — germeni de precipitare — obținută prin reacția:

$$Ti(SO_4)_2 + 4NaOH = TiO_2 \cdot 2H_2O + 2Na_2SO_4.$$

Precipitatul de $TiO_2 \cdot xH_2O$ se calcinează și se obține TiO_2. Apele acide se concentrează și se reintroduc în proces.

După o altă variantă, soluția sulfurică — după separarea $FeSO_4.7H_2O$ cristalizat — se saturează la 0°C cu HCl gazos și se adaugă KCl solidă. În aceste condiții se precipită complexul $K_2[TiCl_6]$ care se filtrează și se încălzește la 500°C, rezultînd $TiCl_4$ volatilă, pură și KCl solidă.

$TiCl_4$, care servește și pentru obținerea titanului metalic, rezultă și prin clorurarea directă a TiO_2 (rutil):

$$TiO_2 + 2Cl_2 = TiCl_4 + O_2$$

la temperatura de 800 — 1000°C, sau mai bine în prezență de cărbune:

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$$

la o temperatură mai joasă (500—800°C). Se distilă $FeCl_3 + TiCl_4$, dar $FeCl_3$ se solidifică mai întîi (avînd punctul de topire la 302°C) și se poate separa astfel $TiCl_4$ volatilă.

Pentru prelucrarea concentratelor de zircon există mai multe variante. Una din ele este următoarea:

$$ZrSiO_4 + CaO \text{ exces} + \underbrace{CaCl_2 + NaCl}_{\text{fondanți}} \xrightarrow{1400-1500^\circ} CaSiO_3 + CaZrO_3$$

După răcire, prin tratare cu HCl diluat la rece se dizolvă metasilicatul de calciu, CaO în exces, iar $CaCl_2$ și NaCl sînt solubile în apă.

Zirconatul de calciu rămas insolubil se tratează cu HCl (20—30%) la 80—90°C, cînd se descompune:

$$CaZrO_3 + 4HCl = ZrOCl_2 + CaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Clorura de zirconil cristalizată cu opt molecule de apă, $ZrOCl_2.8H_2O$, se dizolvă în apă și se reprecipită cu acid clorhidric. Se repetă această operație pentru purificare. Prelucrarea se poate opri aici sau se dizolvă $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ în apă și se precipită cu amoniac:

$$ZrOCl_2 + 2NH_4OH + H_2O = Zr(OH)_4 + 2NH_4Cl.$$

$Zr(OH)_4$ sau mai curînd oxidacvatul, $ZrO_2 \cdot xH_2O$, se spală și se calcinează pînă la ZrO_2.

ZrO_2 amestecat cu cărbune, sau concentratul de zircon ($ZrSiO_4$) amestecat cu cărbune, se poate clorura obținîndu-se $ZrCl_4$. Clorurarea se face la temperatura de 800—1000°C.

Separarea zirconiului de hafniu, care îl însoțește întotdeauna, este destul de dificilă și laboricasă. De exemplu, mici diferențe de solubilitate ale unor combinații ale Zr și Hf, fac posibilă cu greu, separarea lor prin cristalizări fracționate și mult repetate (de cîteva sute de ori). Astfel $(NH_4)_2[ZrF_6]$ se dizolvă în proporție de 1,050 moli/litru, iar $(NH_4)_2[HfF_6]$ se dizolvă 1,425 moli/litru și permite separarea.

Prin acțiunea PCl_5 asupra oxizilor ZrO_2 și HfO_2 se formează compușii de adiție: $3ZrCl_5 \cdot 2POCl_3$ și $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$; compusul cu hafniu este mai volatil și se poate separa de compusul cu zirconiu.

Alte metode utilizate pentru separarea Hf de Zr, sînt: extracţia cu solvenţi nemiscibili ai tiocianatului de Zr—Hf în apă şi eter; prin schimbători de ioni a soluţiilor de fluoruri complexe sau prin precipitare cu reactivi organici.

17.5. OBŢINEREA Ti, Zr şi Hf

Aceste metale se pot obţine prin reducerea chimică sau catodică şi prin disociere termică, mai ales plecînd de la halogenurile respective.

Reducerea chimică se poate realiza cu Na, Mg, Ca, Al. De exemplu, în *procedeul Kroll* se face reducerea cu magneziu a tetraclorurilor de Ti sau de Zr:

$$TiCl_4 + Mg \xrightarrow[\text{în He (Ar)}]{1050^\circ} \underset{\substack{\text{burete solid}\\(p.t.=1725^\circ)}}{Ti} + \underset{\substack{\text{topită}\\(p.t.=718^\circ)}}{MgCl_2}$$

Buretele de Ti sau de Zr se macină, se brichetează şi se topeşte în vid, obţinînd astfel lingourile metalice respective libere de gazele absorbite (H_2, O_2, N_2).

Reducerea se poate face şi cu Ca metalic plecînd de la halogenurile sau oxizii respectivi:

$$ZrO_2 + 2Ca \xrightarrow{1050^\circ} Zr + 2CaO$$

$$K_2[ZrF_6] + 4Na = Zr + 4NaF + 2KF$$

$$3ZrO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Zr$$

Se pot obţine metalele Ti şi Zr prin electroliza $TiCl_4$, TiF_4 sau a TiO_2 în NaCl topită în atmosferă inertă (Ar, Ne); în cazul zirconiului se electrolizează $K_2[ZrF_6]$ + NaCl topite, la 1000 °C în atmosferă de argon. Tot aşa se poate obţine şi titanul din $Na_2[TiF_6]$.

Ti, Zr şi Hf de înaltă puritate se pot obţine prin disociaţia termică a iodurilor respective, după metoda Van Arkel şi De Boer.

17.6. PROPRIETĂŢILE Ti, Zr şi Hf

În tabela 64, sînt înscrise o serie de proprietăţi şi constante fizice.

Titanul şi zirconiul prezintă unele stări alotropice. De exemplu:

$$\alpha\text{-Ti(h.)} \underset{\longleftarrow}{\overset{882^\circ C}{\longrightarrow}} \beta\text{-Ti(c.f.c.)}$$

$$\alpha\text{-Zr(h.)} \underset{\longleftarrow}{\overset{862^\circ C}{\longrightarrow}} \beta\text{-Zr(c.f.c.)}$$

Tabela 64

Constantele fizice ale elementelor Ti, Zr, Hf

Proprietăți constante	Ti	Zr	Hf
Masă atomică	47,90	91,22	178,49
Electronegativitate	1,5	1,4	1,3
Energia de ionizare în (eV)			
(1)	6,83	6,95	5,5
(2)	12,63	13,97	14,8
(3)	28,14	24,00	—
(4)	43,24	33,8	—
Potențial normal V E_0;			
MO^{2+}/M	−0,95	−1,53	−1,68
Raza ionică M^{4+}(Å)	0,68	0,80	0,81
Raza atomică (metalică) (Å)	1,47	1,60	1,58
Volum atomic	10,64	14,0	13,7
Greutate specifică (g/cm³)	4,50	6,53	13,07
Punct de topire (°C)	1725	1860	2230
Punct de fierbere (°C)	3260	4750	—
Rețeaua cristalină	h(c)	c.(h.)	h.
Răspîndire %	0,60	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$

Titanul și zirconiul sînt izomorfi. În stare amorfă, titanul este o pulbere cenușie închisă, dar titanul pur și compact este alb, iar în spărtură se prezintă ca oțelul. Zirconiul pur este alb, moale și ductil. Aceste metale absorb hidrogen, oxigen, azot, care, în cantități chiar foarte mici, modifică proprietățile lor, mai ales cele mecanice. Cînd absorb hidrogen, își măresc volumul.

Titanul și zirconiul sînt rezistente la coroziunea apei de mare. Titanul este atacat de o soluție 10% NaOH; dar față de hidroxizi, zirconiul este mai rezistent decît titanul. Rezistența la acizi este foarte bună, care pasivează Ti și Zr, cu excepția HF, H_2SO_4 conc. și acidul fosforic, care îi atacă. Titanul este atacat și de o soluție de 50% acid formic, la cald.

Încălzit în aer, Ti arde și dă TiO_2, zirconiul arde numai cînd este sub formă de pulbere sau fire subțiri. La temperatură mai ridicată (350°), aceste metale sînt atacate de clorul gazos.

Hafniul are proprietățile foarte asemănătoare cu cele ale zirconiului, mai ales pentru multe combinații ale lor. Această asemănare nu se datorește numai structurii identice a straturilor exterioare de electroni, ci și mărimii razelor ionilor și atomilor lor (vezi tabela 64).

De remarcat că Ti are o greutate specifică mică, mai mică decît a fierului. Greutățile specifice ale Zr și Hf diferă mult (6,53 respectiv 13,07), astfel încît din densitatea unui amestec se poate calcula proporția lor. Aceste este valabil și pentru unele combinații. De exemplu, greutatea specifică a ZrO_2 este 5,73, iar a HfO_2 este 9,67.

Aceste metale, la temperaturi ridicate, reacționează direct cu halogenii, oxigenul, azotul, carbonul, borul și hidrogenul, rezultînd combinațiile bi-

nare respective. Hidrurile de Ti și Zr sînt combinații interstițiale și nestoechiometrice.

În combinațiile lor, în special cu halogenii, aceste elemente prezintă valențe variabile 4^+, 3^+ sau 2^+. În unele combinații complexe apar și ca *zerovalente* sau chiar -1.

17.7. ÎNTREBUINȚĂRILE METALELOR Ti, Zr și Hf

Pentru scopuri tehnice se obține în general un aliaj *ferotitan*, utilizat pentru prepararea oțelurilor speciale. Un procent mic de numai 0,1% Ti, mărește elasticitatea și rezistența la rupere a oțelului. Datorită durității, greutății specifice mici, rezistenței la coroziune și micii dilatări termice, titanul este folosit în aeronautică, nave cosmice, nave maritime, în scopuri militare, la construirea aparaturii industriale chimice. Se construiesc paletele compresoarelor la turboreactoare, se căptușesc camerele de ardere, condensatoare, agitatoare, etc. Avînd proprietatea de a absorbi gaze (O_2, N_2,H_2) se utilizează în radiotehnica de vid, apoi în electronică împreună cu zirconiu etc. Pentru scopuri industriale utilizarea zirconiului metalic sau a compușilor săi, prezența hafniului nu jenează. Dar pentru utilizarea zirconiului în domeniul energiei nucleare, pentru construirea reactoarelor, prezența hafniului este dăunătoare. Zirconiul pur absoarbe foarte puțini neutroni termici, hafniul din contră, reține foarte mulți din acești neutroni, ceea ce scade mult randamentul reactorului. De aceea s-a pus problema separării zirconiului de hafniu.

Titanul și zirconiul sînt utilizați pentru obținerea aliajelor cu foarte multe alte metale. Aceste aliaje prezintă diferite proprietăți utilizate în tehnica modernă.

17.8. COMBINAȚII Ti, Zr, Hf

17.8.1. **Halogenuri**

Tetrahalogenurile. Prin acțiunea clorului asupra metalelor sau oxizilor lor amestecați cu cărbune, la temperatură de 700—800°, rezultă tetrahalogenurile respective: $TiCl_4$, $ZrCl_4$ și $HfCl_4$.

În prezență de Ce_2O_3 sau MnO_2, care joacă rol de catalizatori, se poate clorura TiO_2 la temperatură de 300—400°C.

$TiCl_4$ este un lichid incolor cu punct de solidificare la -23°C ușor volatilă avînd p.f. la 137°C. Are miros pătrunzător, fumegă puternic în aer

umed și a fost utilizat ca un fumigen strategic. În prezență de puțin acid clorhidric hidrolizează parțial la oxiclorură. În realitate în apă are loc o hidroliză în trepte:

$$TiCl_4 \rightarrow Ti(OH)Cl_3 \rightarrow Ti(OH)_2Cl_2 \rightarrow Ti(OH)_3Cl \rightarrow TiO_2 \cdot xH_2O$$

$ZrCl_4$ și $HfCl_4$ sînt substanțe solide, care fumegă în contact cu aerul umed și hidrolizează cu apa:

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl$$

Din soluție cristalizează $ZrOCl_2.8H_2O$, care are structură tetragonală și conține ionii polimerizați $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ sau $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ ș.a.

Prin unirea directă a elementelor sau prin reacții de tipul:

$$TiCl_4 + HBr(HJ,\ HF) \xrightarrow{\text{la cald}} TiBr_4(TiJ_4,\ TiF_4)$$

se obțin și celelalte tetrahalogenuri. TiF_4 este considerată ca o substanță ionică.

Trihalogenurile. $TiCl_3$ se obține prin trecerea vaporilor de $TiCl_4$ amestecați cu hidrogen, printr-un tub de cupru, încălzit la circa 650°, gazele fiind răcite repede. Se depune astfel o pulbere violetă. Din soluțiile apoase violete cristalizează *hexahidratul* $TiCl_3.6H_2O$, tot violet, care conține ionii $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Se cunoaște și un hexahidrat de culoare verde, care cristalizează dintr-o soluție apoasă de $TiCl_3$, acoperită cu un strat de eter și saturat cu acid clorhidric gazos. Probabil că aici este vorba de un izomer de hidratare ca și în cazul $CrCl_3.6H_2O$.

Ti(III) se poate obține în soluții din Ti(IV) prin reducere cu hidrogen născînd (Zn + HCl). Aceste soluții violete au acțiune reductoare moderată, dar destul de rapidă și $TiCl_3$ se întrebuințează în analiza cantitativă (titanometrie). Soluțiile trebuie să fie păstrate în vase închise și manipulate în atmosferă de hidrogen sau de azot. TiF_3 se obține prin reacția:

$$TiCl_3 + HF \xrightarrow{700°} TiF_3.$$

TiF_3 este o substanță solidă de culoare albastră, stabilă în aer, în apă și chiar în H_2SO_4 concentrat. Susceptibilitatea magnetică corespunde Ti^{3+}, cu un electron celibatar (1,75 μB).

Se cunosc și trihalogenurile de zirconiu, ZrX_3 în care X=F, Cl, Br, J precum și $HfBr_3$, dar ele nu pot fi studiate în soluții apoase, deoarece se oxidează la Zr^{4+}.

Dihalogenurile. Există compușii $TiCl_2$, $TiBr_2$, TiJ_2 care se pot obține prin disproporționarea termică a trihalogenurilor:

$$2\overset{3+}{Ti}Cl_3 \xrightarrow{425°} \overset{2+}{Ti}Cl_2 + \overset{4+}{Ti}Cl_4,$$

sau din tetrahalogenuri încălzite cu titan:

$$TiX_4 + Ti \rightarrow 2TiX_2.$$

$TiCl_2$ este cristalizată hexagonal, are culoare brună-închisă și se aprinde spontan în aer. Descompune apa cu eliberare de hidrogen, iar soluția la

început incoloră, devine violetă, apoi iarăși incoloră. Aceasta se datorește unui proces de oxidare: $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$.

Încălzind diclorura de titan, se disproporționează:

$$2TiCl_2 \xrightarrow{600^\circ} Ti + TiCl_4$$

Combinațiile respective de zirconiu sînt mai puțin stabile decît cele de titan. De exemplu:

$$ZrCl_4 + Al \xrightarrow{350^\circ} ZrCl_3 \text{ (brună)}$$

$$2ZrCl_3 \rightarrow ZrCl_2 \text{ (neagră)} + ZrCl_4$$

$$2ZrCl_3 + Zr \xrightarrow{675^\circ} 3ZrCl_2.$$

Fluorurile MF_2, probabil că nu se pot obține, iar la hafniu se cunoaște numai $HfBr_2$ (neagră).

17.8.2. Oxizii și combinațiile oxigenate

În natură se găsesc trei varietăți de TiO_2, deosebindu-se prin rețeaua lor cristalină. Cel mai frecvent se întîlnește *rutilul*, TiO_2 (fig. 84), cu rețea patratică, cu p.t. = 1825°C; mai rar se găsește *anatas*, TiO_2 tot cu rețea cristalină patratică, dar cu distanțe interatomice diferite de a rutilului; a treia varietate este *brookita*, TiO_2 cu structură cristalină rombică. În cristale, fiecare Ti^{4+} este înconjurat de $6O^{2-}$ și invers, O^{2-} cu $4Ti^{4+}$. Între aceste forme există puncte de trecere:

$$\underset{\text{(patratic)}}{\text{anatas}} \overset{800^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(rombic)}}{\text{brookit}} \overset{1040^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(patratic)}}{\text{rutil.}}$$

TiO_2 preparat este alb și se utilizează ca *pigment-alb de titan*, superior ca putere de acoperire și stabilitate, albului de zinc (ZnO) și albului de plumb, $PbCO_3.Pb(OH)_2$. Metoda preparării TiO_2 a fost indicată la prelucrarea minereurilor cu titan. De fapt în soluții apoase nu există ionii simpli Ti^{4+} acvatați, ci datorită hidrolizei, rezultă oxosăruri bazice sau oxid-acvat ($TiO_2.xH_2O$). S-a presupus existența ionului *titanil*, TiO^{2+}, dar azi se consideră că nu există în soluții apoase. În soluții de acid percloric diluat se pare că există un echilibru între speciile:

$$Ti(OH)_3^+ + H^+ \rightleftarrows Ti(OH)_2^{2+} + H_2O$$

în care titanul este coordinat octaedric, de exemplu $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$. În soluții de acid sulfuric se consideră că există și

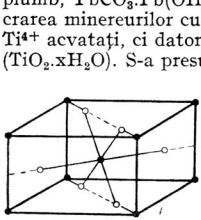


Fig. 84. Structura rutilului, TiO_2.

alte specii, cum sînt $[Ti(OH)_3HSO_4]$ și $[Ti(OH)_2HSO_4]^+$. Pe măsură ce crește pH-ul soluției este favorizată hidroliza și polimerizarea sau rezultă oxidul-acvat.

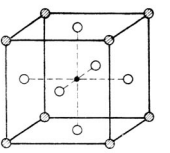


Fig. 85. Structura perovschitei, $CaTiO_3$.

TiO_2 alb la temperatura obișnuită se colorează în galben la încălzire, cu atît mai intens cu cît temperatura este mai ridicată. La răcire, redevine alb. În apă și acizi diluați $M^{IV}O_2$ sînt practic insolubili. TiO_2 nu se dizolvă în HCl, dar în acid sulfuric concentrat reacționează încet.

Titanații. Cu ajutorul razelor X s-a constatat că titanații nu sînt săruri reale ale acizilor titanului (orto- sau meta-titanic), ci mai curînd ei sînt *oxizi micști* : $M^{II}_2O.TiO_2$ (metatitanat) ; $2M^{II}_2O.TiO_2$ (ortotitanat) ; $M^{II}_2O.5TiO_2$ (polititanați), sau $M^{II}O.TiO_2$ cum este perovschita, care au o structură tip (fig. 85).

Oxid-acvatul de titan se dizolvă în MOH concentrat rezultînd $M^{I}_2TiO_3$. nH_2O, de structură necunoscută. Oxidul de zirconiu nu se dizolvă în hidroxizi apoși. Prin topire cu hidroxizi sau cu carbonați alcalini, oxizii pot forma orto- sau meta-titanați (ziroconați) :

$$K_2CO_3 + TiO_2 \rightarrow K_2TiO_3 + CO_2$$

$$K_2CO_3 + 2TiO_2 \rightarrow K_2Ti_2O_5 + CO_2$$

Titanații se pot obține și prin calcinarea unui amestec din oxizii respectivi. Se cunosc titanați de tipul $M^{II}TiO_3$ în care M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe etc. Ilmenita, $FeTiO_3$ (uneori conține mai mult fier) este formată din Ti^{4+}, Fe^{2+} și O^{2-} așezați într-o rețea cubică, izomorfă cu hematita, Fe_2O_3, unde cei $2Fe^{3+}$ sînt înlocuiți cu Ti^{4+} și Fe^{2+}.

Titanații sînt insolubili în apă, dar sînt descompuși de acizi. Oxizii micști — titanații — sînt utilizați în electronică, ca pigmenți în emailuri etc. *Titanatul de bariu* are o importanță tehnică deosebită. Titanatul de bariu $BaO.TiO_2$ sau $BaTiO_3$, are punctul de topire în jur de 1625 °C. El se prezintă în cinci modificații cristaline : hexagonală, cubică, tetragonală, ortorombică și romboedrică. Modificația tetragonală (prisme patratice) are constanta dielectrică foarte mare și este cea mai importantă din punct de vedere tehnic. Se poate obține prin calcinarea amestecului :

$$TiO_2 + BaCO_3 \xrightarrow{1300^\circ} BaO.TiO_2 + CO_2$$

Printr-un tratament termic condus cu grijă se pot obține cristale mai mari cu densitate maximă, care posedă proprietăți electrice superioare.

Titanatul de bariu supus acțiunii unui cîmp electric puternic se polarizează și rămîne polarizat și după încetarea acțiunii cîmpului electric. Acest efect se produce numai la temperaturi inferioare punctului său Curie (120 °C), deoarece la temperaturi mai ridicate, forma tetragonală

trece în forma cubică şi efectul este distrus. Titanatul de bariu polarizat prezintă două efecte neobişnuite: a) la aplicarea unui cîmp electric se inversează polarizarea sa; b) sub acţiunea presiunii, produce un cîmp electric, adică este *piezoelectric*. Pe aceste proprietăţi se bazează utilizarea sa la pickup-uri, la tranzistori şi ca generator de ultrasunete. $BaTiO_3$ are o constantă dielectrică mare, care se modifică cu temperatura, ceea ce permite utilizarea lui la construirea de condensatori de mare capacitate.

Se obţin şi ortotitanaţi de tipul spinelilor, $M^{II}_2[TiO_4]$ în care M^{II} = = Mg, Zn, Mn, Co. Titanaţii de tipul *sphen-ului*, $Ca[TiOSiO_4]$ sînt de fapt silicaţi, care pot fi şi mai complecşi: $Ca[(Ti^{III}, Fe^{III})(O, OH)(SiO_4)]$.

În acelaşi mod se obţin zirconaţi de tipul $M^{II}ZrO_3$ şi $M^{I}_4ZrO_4$. De exemplu, $CaZrO_3$, izomorf cu perovskita $CaTiO_3$.

Peroxotitanaţi. Dacă se adaugă apă oxigenată la o soluţie acidă sau neutră care conţine Ti(IV), soluţia se colorează în roş-portocaliu. Această reacţie serveşte pentru recunoaşterea şi dozarea colorimetrică a titanului (IV) şi invers, pentru recunoaşterea apei oxigenate. Coloraţia este distrusă de F^-.

Din soluţiile colorate, destul de concentrate, la adăugare de amoniac se precipită acidul peroxotitanic $(HO)_3Ti{-}O{-}OH$, care consumă permanganat, deci conţine grupa peroxo, $-O-O-$.

Se poate obţine şi acid peroxozirconat, $(HO)_3Zr{-}O{-}OH$, şi alte combinaţii diferite de Ti şi Zr, care conţin gruparea peroxo-: $(NH_4)_3[TiO_2F_5]$ sau $K_2[TiO_2(SO_4)_2]\cdot 3H_2O$.

Printre alţi compuşi oxigenaţi ai titanului, menţionăm şi *azotatul anhidru* de titan, uşor volatil, cu p.t. 58°C. Acest compus se obţine cel mai bine prin acţiunea N_2O_5 asupra azotatului de Ti(IV) hidratat. Azotatul de titan anhidru $Ti(NO_3)_4$, cu structură tetraedrică, este foarte reactiv faţă de substanţele organice, adesea cauzînd aprinderea sau explozia lor. S-a presupus că în aceste reacţii se formează radicalul NO_3, care este foarte reactiv.

Combinaţii oxigenate ale Ti(III). Titanul trivalent este mai bazic decît titanul tetravalent. De aceea în mod obişnuit se scrie $Ti(OH)_3$, dar de fapt, este mai sigur să fie oxidacvat de forma $Ti_2O_3\cdot nH_2O$. Oxidul anhidru Ti_2O_3, cu structură de corindon, se poate obţine prin încălzirea TiO_2 în curent de hidrogen şi vapori de tetraclorură de titan:

$$TiO_2 + TiCl_4\,(\text{vapori}) \xrightarrow[1000^\circ]{H_2} Ti_2O_3$$

Ti_2O_3 de culoare violet-închis, este destul de stabil, are p.t. = 1900°C şi este atacat numai de acizi oxidanţi.

Dacă TiO_2 se încălzeşte cu titan metalic rezultă:

$$2TiO_2 + Ti \xrightarrow[1150^\circ]{\text{vid}} Ti_3O_4 \text{ sau } (Ti_2O_3 + TiO)$$

Ti_3O_4 de culoare neagră, este uşor atacat de acizi.

Titanul trivalent formează doi alaunii, $RbTi^{III}(SO_4)_2.12H_2O$ și cel de cesiu, care conțin ionii $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Se obține și $Ti_2(SO_4)_3$, anhidru, de culoare verde.

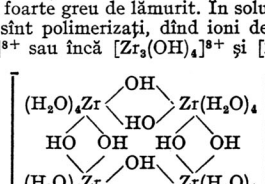
Combinații oxigenate ale Ti(II). Oxidul TiO se obține prin încălzirea TiO_2 cu Ti sau prin încălzire TiO_2 în atmosferă de hidrogen sub presiune mare.

$$TiO_2 + Ti \xrightarrow[1500°]{\text{vid}} 2TiO.$$

TiO este de culoare brun-negru, cu p.t. = 1750°C, are o structură ca NaCl, dar cu lacune, astfel că compoziția lui este deobicei nestoechiometrică.

17.8.3. Combinații complexe

Elementele din subgrupa titanului tind să formeze acvo-săruri, dar mai ales hidroxoacvo-ioni cu mare tendință spre polimerizare. Polimerizarea are loc prin eliminarea apei de la doi sau mai mulți hidroxoacvo-ioni, însoțită de formarea unor *punți olice* („olație") sau *punți de oxigen* („oxolație"). Procesul acesta de polimerizare poate merge pînă la formarea unor particule coloidale. Această tendință de hidroliză și polimerizare este mai accentuată la Zr și Hf și studiul lor este cu atît mai dificil cu cît, în soluții, starea de echilibru se atinge în timp îndelungat. Totodată, nu este deloc evidentă existența ionilor de ZrO^{2+} sau HfO^{2+}. În special, chimia zirconiului în soluții apoase este foarte greu de lămurit. În soluții acidulate cu HCl sau $HClO_4$, ionii Zr(IV) sînt polimerizați, dînd ioni de forma $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$ și $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ sau încă $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$ și $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.



Structura ionului $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$

Gradul de polimerizare crește cu descreșterea tăriei și concentrației acidului, precum și cu învechirea soluțiilor. Ionul Zr^{4+} sau acvoionul $[Zr(H_2O)_x]^{4+}$ se pare că nu există nici chiar în soluții de acizi tari.

Se cunosc unii complecși de tipul $[M^{IV}(NO_3)_6]^{2-}$, dar structura lor nu este sigură. Cu anionul sulfuric s-au obținut combinații complexe $(NH_4)_2[Zr(SO_4)_3].3H_2O$ și $M_4^I[Zr(SO_4)_4].nH_2O$.

Cu ionul oxalic se pot obține ionii complecși $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ sau $[M^{IV}(C_2O_4)_4]^{4-}$; oxalații complecși de Zr și Hf sînt izomorfi.

În soluții concentrate de acid clorhidric, titanul rămîne dizolvat sub formă de clorocomplecși $[TiCl_5H_2O]^-$ și $[TiCl_6]^{2-}$. Tetrahalogenurile acestor metale reacționează cu halogenurile alcaline formînd combinații acido-complexe, conform reacției de tip general:

$$M^{IV}X_4 + 2M^IX = M^I_2[M^{IV}X_6],$$

în care M^{IV} = Ti, Zr, Hf, M^I = alcaline și NH_4^+, iar X = F, Cl, Br.

Ionul $[TiF_6]^{2-}$ este destul de stabil în soluții apoase, dar hidrolizează încet, cu timpul, pînă la $[TiOF_4]^{2-}$ sau $[Ti(OH)_2F_4]^{2-}$. Ionul $[TiF_6]^{2-}$, care predomină în soluție de HF, a fost caracterizat prin spectrul Raman și RMN.

ZrF_4 hidrolizabilă, cu HF sau cu fluoruri alcaline formează, pe lîngă acidul complex $H_2[ZrF_6]$ și sarea lui de potasiu $K_2[ZrF_6]$ și unii acido-complecși cu număr de coordinație mai mare sau impar: $(NH_4)_3[ZrF_7]$ și $K_4[ZrF_8]$. Ionul $[ZrF_7]^{-3}$ aparent s-ar găsi sub formă a două structuri diferite, după natura cationilor prezenți. În complecșii $Na_3[ZrF_7]$ și $Na_3[HfF_7]$, ionii $(MF_7)^{3-}$ sînt sub formă de bipiramide pentagonale, dar în $(NH_4)_3[ZrF_7]$ structura este diferită (o prismă triunghiulară cu $6F^-$ în colțurile prismei, iar al șaptelea F^- în vîrful piramidei care are ca bază o latură patrulateră a prismei). În soluții apoase ionii $[ZrF_7]^{3-}$ se disociază și formează ionii $[ZrF_6]^{2-}$.

Sînt cunoscuți și compuși de tipul $M^{II}_2[ZrF_8]$ în care $M^{II} = Zn^{2+}$, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, dar structura lor încă nu este cunoscută.

Bromo-acido-complecșii, de exemplu $(NH_4)_2[TiBr_6]\cdot 2H_2O$, sînt mai puțin stabili decît cloro- sau fluoro-acido-complecșii respectivi. Iodocomplecșii nu se cunosc încă.

La aceste elemente tetravalente se cunosc complecși cu EDTA, hidroxiacizi organici și alți liganzi polidentați asemănători. Se crede că totuși există grupa TiO în diferiți compuși cu β-dicetone, $[TiO(\beta\text{-dicetonă})_2]$. Dintre aceștia, $[TiO(acac)_2]$ se pare că există și sub formă de dimer, cu punte Ti—O—Ti. O astfel de punte „oxo" există și în compusul $[Ti(OCOCH_3)_3]_2O$.

Triclorura de titan dă complecși cu halogenurile de Rb sau Cs, care conțin ionul $[TiCl_5]^{2-}$ sau $[TiCl_5H_2O]^{2-}$. Cristalele acestor complecși cu metalele alcaline sînt verzi, dar soluțiile lor sînt violete. Schimbarea culorii este însoțită de schimbarea numărului de molecule de apă coordinate în complex. Sînt cunoscuți și complecși de tipul $M^I_3[TiF_6]$.

Titanul trivalent formează și unii sulfați dubli sau acidocomplecși $(NH_4)[Ti^{III}_3(SO_4)_5]\cdot 9H_2O$, $Rb[Ti^{III}_3(SO_4)_5]\cdot 12H_2O$ sau $Na[Ti(SO_4)_2]\cdot 2{,}5H_2O$ cu structuri nestudiate.

Titanul trivalent formează complecși analogi cu acetilacetona și cu benzoilacetona, $[Ti(acac)_3]$, care în aer se oxidează ușor la $[TiO(dicetone_2)]$. Cu ciclopentadienil rezultă complexul $[\pi\text{-}C_5H_5TiCl]_2$, asociați probabil prin legături Ti—Ti, interacționînd în punte cu atomii de clor.

Complecșii titanului trivalent sînt paramagnetici corespunzînd unui electron celibatar.

Prin topirea $TiCl_2$ cu halogenurile metalelor alcaline s-au obținut săruri acido-complexe ale *titanului bivalent*, de forma $M^I[TiCl_3]$ și $M^I_2[TiCl_4]$.

Prin reducerea cu litiu metalic a $TiCl_4$ ($ZrCl_4$, $HfCl_4$), în soluții de tetrahidrofuran și în prezență de 2,2'-dipiridil, se formează complexul $[Ti(dipy)_3]$, ace purpurii, în care Ti (Zr, Hf) este *zerovalent*. Se poate separa de asemenea complexul $Li[Ti(dipy)_3]\cdot 3{,}5C_4H_9O$ (= tetrahidrofuran) cristalizat sub formă de plăci negre, în care *titanul are valența 1⁻*. Acești compuși, care probabil sînt stabilizați prin delocalizarea densității electronice, se oxidează ușor în aer.

17.8.4. Combinații organometalice și asemănătoare

Spre deosebire de Ge, Sn și Pb, metalele tranziționale din subgrupa a IV-a, nu formează legături σ, metal-carbon, puternice. Totuși, datorită structurii lor electronice $3d^24s^2$ sau $4d^25s^2$, titanul și zirconiul pot forma compuși cu structură plan-patrată, în care atomul central se leagă de patru radicali în fiecare unghi al planului: $Ti(OR)_4$. Dar aceste legături Ti—O—C nu corespund adevăraților compuși organo-metalici.

$TiCl_4$ și $ZrCl_4$ reacționează cu alcoolii primari sau cu fenolii în prezență de amoniac, pentru a neutraliza acidul format:

$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 = Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl.$$

În caz cînd neutralizarea acidului rezultat din reacție nu este completă, se pot izola și compuși intermediari de forma $[Ti(OR)_2Cl_2]$. Titanații (zirconații) alchilici sau arilici, lichizi sau solizi la temperatura obișnuită, sînt polimeri. De exemplu, produsul rezultat cu alcool etilic este tetramer în stare solidă, $[Ti(OC_2H_5)_4]_4$. Acești compuși se hidrolizează repede în aer umed.

Ortotitanatul de n-butil, $Ti(OC_4H_9)_4$ este un lichid uleios, solubil în solvenți organici. Adăugat în cantități mici la uleiurile sicative, acestea se usucă mai repede și formează pelicule mai dure.

Orto-titanatul de fenil, $[Ti(OC_6H_5)_4]$, este solid de culoare roșie strălucitoare. La fel reacționează cu eteri și esteri.

$TiCl_4$ dă compuși de adiție cu NH_3 ($6NH_3$ sau $8NH_3$); cu *amine*; $TiCl_4$ reacționează încet cu anilina în benzen anhidru și dă $[Ti(NHC_6H_5)_4]$; cu $N(CH_3)_3$ dă $[TiCl_4\cdot N(CH_3)_3]$ în care Ti ar fi pentacoordinat; cu PH_3, AsH_3, SH_2 sau derivații lor substituiți.

Prin reacțiunea dintre *fenillitiu* și *ortotitanatul de izopropil*:

$$Ti(OPr^i)_4 + C_6H_5Li \rightarrow C_6H_5Ti(OPr^i)_3$$

a rezultat primul compus organotitanic cu o legătură σ, Ti—C. Acest produs este termic stabil la temperatura camerii într-o atmosferă inertă, dar se oxidează și hidrolizează repede în aer sau în apă.

Prin tratarea $TiCl_4$ cu ciclopentadienilsodiu în tetrahidrofuran, se obţine *clorura de bis*(ciclopentadienil)-*titan*, $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$. Sînt cunoscuţi compuşi asemănători şi cu celelalte halogenuri de titan, precum şi cei de la bromura de zirconiu sau clorura de hafniu. Toţi aceşti compuşi sînt stabili în aer.

$TiCl_3$ reacţionează cu cei mai mulţi donori (eteri, alcooli, cetone, nitrili, amine), pentru a forma substanţe de tipul $TiCl_3 \cdot nL$, în care $n = 1$, 2 sau 3, depinzînd de L (ligand) şi de condiţiile de reacţie. În general nu se cunosc structurile lor. Probabil cînd $n = 3$ au structură octaedrică, iar cînd $n = 2$, sînt compuşi pentacoordinaţi, de exemplu: $TiCl_3 \cdot 2N(CH_3)_3$.

Prin reacţia dintre $TiCl_2$ şi C_5H_5Na se obţine compusul corespunzător al titanului bivalent, $(\pi-C_5H_5)_2Ti$, care este foarte sensibil la aer.

Capitolul 18

METALE DIN SUBGRUPA A V-A SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC V, Nb, Ta

18.1. GENERALITĂŢI

Această grupă este formată din elementele *vanadiu, niobiu* şi *tantal.* Aceste elemente, şi mai ales vanadiul, prezintă toate caracterele elementelor tranziţionale. Eliminînd 2 (sau 1) electroni *s*, din stratul cel mai din afară, apoi 3 (sau 4) electroni *d*, din stratul penultim, ele prezintă toate stările de oxidare de la 2^+ la 5^+, trecînd uşor de la o stare de valenţă la alta. În tabela 65 sînt redate structurile electronice ale acestor elemente. De remarcat este faptul că în unele combinaţii complexe, vanadiul se manifestă şi în stările -1, 0 şi $1+$.

Tabela 65

Structura electronică a V, Nb şi Ta

	K	L	M	N	O	P	
$_{23}V$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^3$	$4s^2$			$[Ar]3d^3ds^2$
$_{41}Nb$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{40}$	$5s^1$		$[Kr]4d^45s^1$
$_{73}Ta$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2p^6d^3$	$6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
							$(n-1)d^{3,(4)}ns^{21}$

Compuşii V, Nb şi Ta sînt paramagnetici şi diferit coloraţi în diferitele trepte de valenţă. În stările de oxidare inferioare, ele manifestă caractere metalice şi dau cationi reducători. Stabilitatea acestor cationi scade de la V spre Ta, dar chiar vanadiul tinde să formeze cationi oxigenaţi VO^+ şi VO^{2+}. În stările de oxidare superioare, mai ales în cea maximă, 5^+, prezintă proprietăţi metaloidice şi formează combinaţii covalente, volatile, cum sînt: VF_5(p.f.111°), NbF_5(p.f.220°) şi TaF_5(p.f.229°). Prin aceasta, V, Nb, şi Ta se aseamănă cu elementele din subgrupa principală (N, P, As) dar proprietăţile lor metaloidice slăbesc repede cînd volumul atomic creşte.

De exemplu, acidul vanadic, H_3VO_4, este mai slab decît H_3PO_4, şi prezintă o tendinţă mai accentuată de a se condensa, formînd poliacizi. Acizii niobic şi tantalic sînt şi mai slabi, încît CO_2 precipită din soluţiile niobaţilor şi tantalaţilor alcalini, oxizii corespunzători Nb_2O_5 şi Ta_2O_5.

Nb şi Ta se găsesc aproape totdeauna împreună în mineralele lor şi ca proprietăţi sînt mult mai apropiaţi unul de altul, depărtîndu-se de vanadiu în oarecare măsură.

18.2. ISTORIC

Oxidul de vanadiu a fost cunoscut încă din 1801, dar numai în anul 1830, Sefström a izolat noul element dintr-un fier, cu flexibilitate remarcabilă, obţinut dintr-un mineral de la Taberg (Suedia). El a numit noul element *vanadium*, după zeiţa Vanadis din mitologia scandinavică, mitologia Wikingilor.

Tot în 1801 a fost găsit oxidul de niobiu şi după originea mineralului numit Columbit, s-a dat numele elementului de *Columbium*, numire care nu se mai foloseşte.

În 1844, Rose a arătat că noul element este asemănător cu tantalul, cu care se găseşte amestecat, dar diferit în greutate şi l-a numit *niobiu*.

Tantalul a fost descoperit în 1802 de către Ekerberg în minerale găsite în Finlanda sau Suedia. Numele de niobiu şi tantal corespund unor personagii din mitologia greacă (Niobe fiica lui Tantal).

18.3. STAREA NATURALĂ

Se găseşte în Peru un minereu complex de sulfuri, conţinînd şi V_2S_5, numit *patronit*. În Mexico, Spania există un mineral asemănător apatitei numit *vanadinit* $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, apoi *carnotit* $(K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ în SUA, în Ural şi Suedia. La noi în ţară se găsesc unele gabrouri (roci eruptive bazice) care conţin titano-magnetite vanadifere în munţii Drocea, la Ciungani, în cenuşa cărbunilor (Petroşani), în petrol şi asfalt.

Niobiul şi tantalul se găsesc obişnuit împreună în *tantalită* (Mn, Fe)(Nb, Ta)O_3, *Yttrotantalită* $Y_4[(Nb,Ta)_2O_7]_3$ sau în *loparită* (Na, Ca, Ce)[(Nb, Ta, Ti)O_3]. Acest din urmă mineral conţine 8—10% oxid (Nb, Ta)$_2O_5$. Se găsesc, dar mult mai rar, şi minerale care conţin Ta fără Nb sau invers. Cel mai mare zăcămînt din lume de loparit s-a găsit în tundrele Lovozero. Tantalit şi colombit se află în cantităţi destul de apreciabile în Nigeria, Congo, Australia şi Groenlanda. În ţara noastră, s-au găsit minereuri care conţin niobo-tantalit, alături de alte minereuri rare.

18.4. OBŢINEREA METALELOR V, Nb şi Ta

Mineralele îmbogăţite se prelucrează diferit, după natura lor. Astfel patronitul se prăjeşte în aer, apoi printr-o topire alcalină oxidantă se formează vanadat de sodiu, solubil care cu NH_3 în prezenţă de NH_4Cl

trece în NH_4VO_3. Vanadatul de amoniu prin calcinare dă V_2O_5 care se reduce cu Al în CaF_2 topită și se obține vanadiul metalic.

Dacă se pleacă de la vanadinită, $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ se tratează cu HCl conc. și se separă mai întîi $PbCl_2$ insolubilă, trecînd în soluție vanadiul sub formă de ioni oxigenați VO_2^+. Soluția se tratează cu NH_3 și NH_4Cl, rezultă NH_4VO_3 care se prelucrează ca mai sus.

Minereurile de Nb și Ta se topesc cu $KHSO_4$ într-un creuzet de fier. Topitura se extrage cu apă, trecînd în soluție K_3NbO_4 și K_3TaO_4. În această soluție se barbotează CO_2 și se precipită astfel Nb_2O_5 și Ta_2O_5. Acești oxizi se dizolvă în HF conc. și KF și din soluție se separă prin cristalizare fracționată $K_2[TaF_7]$ mai greu solubil și $K_2[NbOF_5]$ mai ușor solubile. $K_2[NbOF_5]$ se reduce cu aluminiu la Nb metalic, iar $K_2[TaF_7]$ se electrolizează pentru obținerea Ta metalic. Tantal metalic se poate obține și prin deslocuirea cu sodiu din heptafluorură.

$$K_2[TaF_7] + 5Na = Ta + 5NaF + 2KF$$

De obicei, pentru scopuri tehnice, se obține prin aluminotermie un aliaj Fe—V folosit pentru fabricarea oțelurilor speciale.

Aceste metale de puritate înaltă se obțin prin sublimare și descompunere termică a VI_2, $TaCl_5$ sau prin extracție. Nb se extrage din soluție clorhidrică cu metildioctilamină în xilen, în timp ce Ta rămîne în acid.

18.5. PROPRIETĂȚILE METALELOR V, Nb, și Ta

Vanadiul pur are aspectul oțelului, este foarte dur și rezistent la rupere. Nu este atacat de apă, acizi și baze în general, cu excepția HF, HNO_3 și apa regală.

Niobiul metalic are luciul alb-cenușiu, este foarte rezistent chimic, se pasivează puternic cu acizii și nu se dizolvă nici în apă regală.

Tantalul are același aspect ca și niobiul, este dur, dar ductil cînd este pur. Cu excepția HF nu este atacat de nici un alt acid.

O serie din constantele fizice ale acestor elemente sînt incluse în tabela 66. Aceste metale deși nu se dizolvă în acizi la rece, cu excepția V care se dizolvă în acid percloric rece, formînd acid *metavanadic*, HVO_3, totuși ele se dizolvă în H_2SO_4 conc. sau HCl la cald și în HNO_3 diluat fierbinte. De asemenea, aceste metale reacționează cu hidroxizii alcalini topiți, liberînd hidrogen și formînd *vanadați*, *niobați* sau *tantalați alcalini*.

Tabela 66

Unele proprietăţi fizice ale V, Nb şi Ta

	V	Nb	Ta
Masa atomică	50,942	92,906	180,948
Stările de oxidare	II, III, IV, V	(II), III, (IV), V	(II, III, IV), V
Electronegativitate	1,6	1,6	1,5
Energie de ionizare (eV)			
M/M^+	6,74	6,77	6,0
M^+/M^{2+}	14,65	13,5	—
M^{2+}/M^{3+}	29,31	28,1	22,3
M^{3+}/M^{4+}	48,0	38,3	33,1
M^{4+}/M^{5+}	65,2	49,5	45,0
Potenţial normal E_0 V			
M^{4+}/M	−1,5	—	—
M^{5+}/M	—	−0,6	−0,7
Raza ionică M^{5+}(Å)	0,56	0,70	0,73
Raza atomică (Å)	1,34	1,46	1,46
Densitate (g/cm^3)	6,3	8,4	16,6
Volum atomic	8,3	10,8	10,9
p.t. °C	1715	2410	3010
p.f. °C	3400	3300	4100
Reţea cristalină	c.c.	c.c.	c.c.
Răspândire %	$2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$

18.6. ÎNTREBUINŢĂRI

Vanadiul este cel mai mult întrebuinţat în metalurgie, mărind duritatea, tenacitatea, maleabilitatea, elasticitatea şi rezistenţa la loviri a fontei şi oţelului. Din oţeluri cu numai 0,1—0,2% V se construiesc motoare de avion sau automobil. **Vanadiu** dă o carbură stabilă, V_4C_3, care se încorporează în oţelurile folosite pentru uneltele de tăiere rapidă, arcuri etc. De exemplu, vanadiu cu 10% C are punctul de topire mult ridicat (p.t. °C = 2800°). Pentru diferite alte scopuri tehnice, V se aliază cu Cu, Ni sau Al.

Niobiul metalic îşi aşteaptă în viitor o utilizare mai dezvoltată. El se aliază greu cu alte metale. Cu Fe formează cristale mixte, iar cu aluminiu dă combinaţii intermetalice (Al_3Nb).

Deoarece tantalul metalic prezintă proprietăţi mecanice deosebite şi o rezistenţă la coroziune cu totul deosebită, se utilizează la construirea reactoarelor chimice şi a diferitelor maşini, instrumente chirurgicale, dentistice etc. Penţile de tantal înlocuiesc pe cele de aur cu vîrf de iridiu, uneori înlocuieşte platina. În fire subţiri s-a utilizat şi ca filament pentru becurile electrice.

18.7. COMBINAȚIILE V, Nb și Ta

18.7.1. Halogenuri

Prin acțiunea halogenilor asupra acestor metale se obțin halogenurile respective în diferite trepte de valență după condițiile de lucru. La V se cunoaște numai o *pentahalogenură*, VF_5, și se formează cînd VF_4 se încălzește în atmosferă de azot la 600°. Prin acțiunea clorului asupra V rezultă VCl_4, un lichid uleios roșu-brun, care încălzit mai sus de 154° se descompune:

$$2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2$$

VF_4 se obține prin reacția, $VCl_4 + 4HF = VF_4 + 4HCl$

VCl_3 anhidră, de culoare roșie-violetă, se obține și prin acțiunea HCl gazos asupra V metalic. Dacă VCl_3 se dizolvă în apă în absența aerului, se obține o soluție verde din care cristalizează $VCl_3 \cdot 6H_2O$ de culoare verde, asemănătoare sării corespunzătoare de crom.

VBr_3 și VI_3 rezultă prin acțiunea elementelor între ele, iar VF_3 prin încălzirea prelungită a VCl_3 cu HF. Cînd se încălzește VCl_3 la 800° în azot, se disproporționează:

$$2VCl_3 = VCl_4 + VCl_2$$

Trecînd un amestec de $VCl_4 + H_2$ printr-un tub înroșit se formează VCl_2 în foițe strălucitoare de culoare verde deschis, care sînt foarte higroscopice. VCl_2 se oxidează ușor la VCl_3, și soluția violetă la început devine repede verde. VCl_2 dizolvată în alcool dă o soluție albastră, datorită solvatării. VBr_3 se comportă la fel. Prin încălzirea VI_3 la presiune redusă rezultă VI_2, care se descompune mai departe pînă la V metalic foarte pur.

Prin reacțiunea dintre elemente rezultă $NbCl_5$, iar de la aceasta cu HF se formează NbF_5; TaF_5 poate rezulta prin reacția:

$$Ta_2O_5 + HF \rightarrow TaF_5 + H_2O.$$

MCl_5 și MBr_5 în stare gazoasă sînt monomere, dar în stare cristalină au o moleculă dublă M_2X_{10}, formînd doi octaedri deformați uniți printr-o muchie (fig. 86). Încălzind $TaCl_5$ cu Al, se reduce la $TaCl_4$ în stare de vapori, care la răcire depune cristale negre. $TaCl_4$ pune în libertate hidrogen din apă. Prin încălzirea în tub închis a MX_5 cu M se formează MBr_4 și MI_4 respective (M = Nb, Ta).

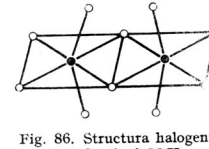


Fig. 86. Structura halogenurilor de tipul M_2X_{10}.

Și în cazul niobiului și tantalului, la încălzire, halogenurile se disproporționează ca și la vanadiu:

$2TaCl_4 = TaCl_3 + TaCl_5$; $3TaCl_3 = 2TaCl_2 + TaCl_5$

Prin hidroliza halogenurilor de V, Nb și Ta, se obțin *oxihalogenurile* corespunzătoare. Astfel se formează: $M^{III}OX$, $M^{IV}OX_2$, $M^{V}OX_3$. De exemplu: $VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$;
sau prin acțiunea halogenilor (F, Cl, Br) asupra amestecului de pentoxid și cărbune încălzit:

$$V_2O_5 + \text{cărbune} \xrightarrow[\text{încălzire}]{Br_2} VOBr_3$$

Oxiiodurile respective însă, încă nu s-au obținut.

18.7.2. Oxizi și săruri ale oxiacizilor

V_2O_5 se obține în stare pură prin descompunerea termică a metavanadatului de amoniu:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O \text{ sau } 2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$$

se prezintă ca o pulbere galbenă, cu caracter amfoter, puțin solubil în apă, dînd soluții acide față de turnesol. V_2O_5 are o acțiune slab oxidantă:

$$V_2O_5 + HCl \text{ soluție} \rightarrow Cl_2 + 2VCl_4 + 5H_2O$$

$$V_2O_5 + 4H_2SO_4 \text{ conc.} \xrightarrow{\text{la fierbere}} 2V(SO_4)_2 + {}^1/_2O_2 + 4H_2O$$

V_2O_5 este utilizat în cataliza heterogenă, în diferite procese chimice. De exemplu: (1) oxidarea SO_2 la SO_3, la fabricile de acid sulfuric; (2) oxidarea alcoolului și (3) hidrogenarea olefinelor ș.a.

V_2O_5 se reduce cu SO_2 la VO_2 (negru-albastru), dar încălzit în curent de H_2 se reduce la V_2O_3 (negru). V_2O_3 încălzit cu V la presiune redusă, formează VO (negru). VO are structura NaCl, V_2O_3—a corindonului, VO_2—a rutilului, iar V_2O_5 este format în parte din tetraedrii neregulați de VO_4, cu oxigenul la vîrfurile tetraedrilor înlănțuiți ca în figura 87.

Prin topire cu MOH, V_2O_5 dă *ortovanadați* $M^I_3VO_4$, cum este $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ sau $K_3VO_4 \cdot 6H_2O$, care cristalizează din soluții cu pH > 12. Prin adăugare de NH_4Cl la soluții ce conțin ortovanadați alcalini, precipită NH_4VO_3 care foarte probabil este un polimer și care prin încălzire dă V_2O_5 pur.

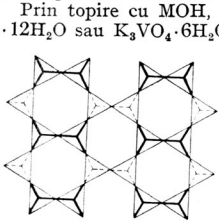


Fig. 87. Structura V_2O_5 cu tetraedrii de VO_4 uniți prin vîrfuri.

De la vanadații alcalini se pot obține ușor, *vanadații* metalelor alcalin-pămîntoase și ai metalelor tranziționale.

Se cunoaște un număr mare de *polivanadați* în care un mol de oxid alcalin se unește cu 3, 4 sau mai mulți moli de V_2O_5. Culoarea lor este portocalie sau roșie, iar structura lor este asemănătoare cu a polimolibdaților sau poliwolfra-

maților. Dintre polivanadați, cel mai cunoscut este $M^{I}_{4}V_6O_{17}$. Formarea ionilor polivanadici în soluție este favorizată de scăderea pH-ului. S-a putut identifica în soluție de vanadați alcalini următorii ioni: $[VO_2(OH)_3]^{2-}$, $[(VO_2)_2(OH)_5]^{3-}$ și $[(VO_2)_3(OH)_6]^{3-}$ a căror proporție depind de pH, stabilindu-se o serie de echilibre între diferiți ioni coexistenți în aceeași soluție. *Hidroxidul bazic* $V(OH)_3$, flocoane de culoare verde, se precipită când se adaugă amoniac la soluții de VCl_3.

Prin acidularea soluțiilor de *niobat* cu H_2SO_4, se precipită o substanță albă gelatinoasă *oxidacvatul* $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, care are caracter amfoter. Topind împreună Nb_2O_5 cu MOH sau M_2CO_3 rezultă *ortoniobați*:

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3NbO_4 + 3CO_2.$$

Ortoniobații dizolvați în apă trec în *metaniobați* ($NaNbO_3$). Se cunosc și poliniobați: $M^{I}_{4}Nb_2O_7$, $M^{I}_{7}(Nb_5O_{16}) \cdot nH_2O$ sau $M^{I}_{8}(Nb_6O_{19}) \cdot mH_2O$.

Aciditatea Ta_2O_5 este mai mică decît aceea a Nb_2O_5, dar prin topire cu carbonat alcalin formează *ortotantalați*, Na_3TaO_4, insolubil, cu tendință de polimerizare și dau *politantalați*, de exemplu $M^{I}_{8}[Ta_6O_{19}]$ ca și niobiu.

Pentoxizii de Nb și Ta se reduc mai greu decît V_2O_5. De exemplu, Nb_2O_5 la încălzire cu Mg se reduce la Nb_2O_3; sau la încălzire la temperatură înaltă, în atmosferă de hidrogen dă NbO_2. Tot așa Ta_2O_5 încălzit cu Mg, la temperatură înaltă se reduce la TaO_2.

Din soluțiile vanadaților, niobaților sau tantalaților, soluții slab alcaline pentru V, sau exces MOH pentru Nb, la adăugare de H_2O_2, se formează *peroxocombinații* de tipul:

$[VO_2(O_2)_2]^{3-}$;	$[Nb(O_2)_4]^{3-}$;	$[Ta(O_2)_4]^{3-}$;
dioxodiperoxovanadați (galbeni)	tetraperoxoniobați (incolor-slab galben)	tetraperoxotantalați (cristale albe)

În soluții puternic acide se formează $[V(O_2)]^{3+}$.

Prin acțiunea H_2SO_4 asupra V_2O_5 nu se obține sulfatul de V^{5+}, dar prin reducerea în soluție cu SO_2, se formează $V^{4+}OSO_4$, soluție albastră, care alcalinizată în prezență de sulfați $M^{I}_{2}SO_4$ formează sarea dublă $M^{I}_{2}SO_4 \cdot V^{4+}OSO_4 \cdot xH_2O$. Prin reducere cu Zn rezultă $V^{3+}_{2}(SO_4)_3$, care poate forma alauni.

18.7.3. Combinații complexe

Halogenurile de V, Nb și Ta, mai ales în treapta superioară de valență, împreună cu halogenuri alcaline, formează diferite *săruri duble* sau acidocomplexe, ceea ce se întîmplă în special cu fluorurile niobiului și tantalului:

$$VF_5 + MF \rightarrow M[VF_6]; \qquad VF_3 + 2MF \rightarrow M_2[VF_5];$$

$$NbF_5 \xrightarrow{+MF} M[NbF_6] \xrightarrow{+MF} M_2[NbF_7];$$

$$TaF_5 \xrightarrow{+MF} M[TaF_6] \xrightarrow{+MF} M_2[TaF_7] \xrightarrow{+MF} M_3[TaF_8],$$

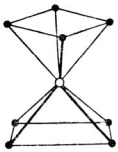


Fig. 88. Structura ionului $[TaF_8]^{3-}$; O = Ta; ● = F

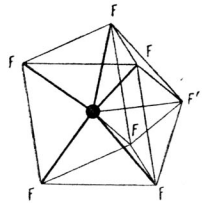


Fig. 89. Structura ionilor $(MF_7)^{3-}$; ● = M

deci se ajunge la număr de coordinație 8 pentru fluorura complexă de tantal. De la aceasta din urmă, s-a obținut și $Ba_3[TaF_8]_2$. Structura ionului $[TaF_8]^{3-}$ este de antipiramide patrate (fig. 88). Ionii $[NbF_7]^{2-}$ și $[TaF_7]^{2-}$ au aceeași configurație cu $[ZrF_7]^{3-}$ (fig. 89).

Oxitrihalogenurile de tipul $M^{V}OX_3$ (în care M = V, Nb, Ta și X = F, Cl, Br) împreună cu halogenuri alcaline pot forma combinații complexe. De exemplu :

$K[VOF_4]$	$K[NbOCl_4]$	—
$K_2[V^{4+}OF_4]$	$K_2[NbOX_5]$	—
$(PyH)[VOCl_4]$	$K_3[NbOF_6]$	$K_3[TaOF_6]$
$M^{I}_2[VOF_5]$	$K_4[NbOF_7]$	—
$(PyH)_4[V^{4+}OCl_4]$		
oxihalogenovanadați	oxihalogenoniobați	oxifluorotantalați

$NbCl_5$ și $TaCl_5$ formează diferiți *aducți* cu amine, cu $POCl_3$, reacționează cu HCN. De exemplu: $NbCl_3[N(C_2H_5)]_2 \cdot NH(C_2H_5)_2$, $H(NbCl_5CN]$, $[(C_2H_5)_3NH][NbCl_5CN]$.

V^{4+} și Nb^{4+} formează *complecși chelatici* cu acizi organici — acid salicilic, pirocatehină, β-dicetone. Ca exemple citățm $M^{I}_2[NbO(C_6H_4O_2)_2]C_6H_6O_2 \cdot xH_2O$ sau $[VO(acac)_2]$; ultimul are structura din figura 90, cu atomul de vanadiu aranjat în centrul unei piramide patratice, iar în vîrfurile piramidei sînt atomii de oxigen.

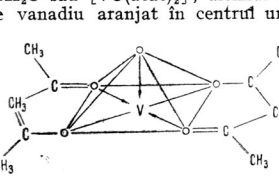


Fig. 90. Structura complexului $VO(acac)_2$.

S-au obținut și cationi complecși cu vanadiu (III), $[V(H_2O)_6]^{3+}$ sau $[V(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br), care se oxidează și hidrolizează, formînd pînă la urmă metavanadat :

$$[V(NH_3)_6]Cl_3 + 1/2O_2 + 2H_2O =$$
$$= NH_4VO_3 + 3NH_4Cl + 2NH_3$$

Se formează de asemenea și aducți cu amine sau sulfuri organice, cum sînt: $VBr_3[N(CH_3)_3]_2$ sau $VCl_3[S(CH_3)_2]_2$, precum și $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[V(C_6H_4O_2)_3]^{3-}$ sau $[V^{3+}(acac)_3]$. Acesta din urmă are culoare verde închis, nu se solvă în apă, dar se solvă în unii solvenți organici. Se cunosc și $K_3[V(CN)_6]$ sau $K_3[V(CNS)_6]$. De la V^{2+} s-a obținut și $K_4[V(CN)_6]$.

Dar ceea ce este interesant, este faptul că vanadiul s-a obținut în trepte de valență și mai mici decît V^{2+}. De exemplu, ca V^{+1} în $V(dipy)_3^+$ sau $[V(CO)_4 \text{ arene}]^+$; ca V^0 în $V(CO)_6$ sau $[V(dipy)_3]$ și ca V^{1-} în $K_5[V(CN)_5NO]$ sau în $Li[V(dipy)_3]\cdot 4C_4H_8O$ în care C_4H_8O este tetrahidrofuranul utilizat ca solvant.

18.7.4. Compuși organometalici

La aceste elemente se obțin mai ușor compuși organometalici cu legătură π, decît cei cu legătură σ. De exemplu, plecînd de la VCl_4 cu NaC_5H_5 rezultă $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$; de la $NbBr_5$ se obține $(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbBr_3$; de la VCl_3 se formează $(\pi-C_5H_5)_2V$ cu structură „sondwich".

Dacă diclorura de bis (ciclopentadienil) vanadiu (IV) se reduce cu zinc se formează $(\pi-C_5H_5)_2VCl$, care, reacționînd cu fenil-litiu, C_6H_5Li, rezultă compusul $(\pi-C_5H_5)_2VC_6H_5$ și astfel se realizează o legătură σ între V și fenil, adică V—C.

Capitolul 19

METALE DIN SUBGRUPA A VI-A SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Cr, Mo, W.

19.1. GENERALITĂȚI

Elementele metalice din această subgrupă posedă 6 electroni exteriori; valența lor maximă față de oxigen corespunde numărului grupei din sistemul periodic. Față de halogeni însă numai în puține combinații ating această valență maximă. De exemplu, la MoF_6, WCl_6 și WBr_6 la crom însă nu.

Structura lor electronică este redată în tabela 67 și izotopii naturali în tabela 68.

Tabela 67

Structura electronică a elementelor Cr, Mo, W

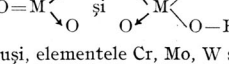
	K	L	M	N	O	P	Caracteristici
$_{24}Cr$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^5$	$4s^1$			Ar $3d^54s^1$
$_{42}Mo$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^5$	$5s^1$		Kr $4d^55s^1$
$_{74}W$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^4$	$6s^2$	Xe $4f^{14}5d^46s^2$
							$(n-1)d^{5(4)}ns^{1(2)}$

Tabela 68

Compoziția izotopilor naturali stabili la Cr, Mo, W

	Compoziția izotopilor în procente atomice
51,996 $_{24}Cr$	50(4,31); 52(83,76); 53(9,55); 54(2,38)
95,94 $_{42}Mo$	92(15,84), 94(9,04), 95(15,72), 96(16,53), 97(9,46), 98(23,78) și 100(9,63).
183,85 $_{74}W$	180(0,16), 182(26,35), 183(14,32), 184(30,68), 186(28,49).

În combinațiile oxigenate, cum sînt anhidridele MO_3 și acizii corespunzători H_2MO_4, legăturile dintre atomi sînt covalente. În aceste combinații elementul hexavalent este tri- sau tetracoordinat:



Prin acest fel de compuși, elementele Cr, Mo, W se înrudesc cu elementele din subgrupa principală (S, Se, Te), dar prin ansamblul proprietăților lor, ele se apropie de celelalte elemente de tranziție cu care sînt vecine în perioadele respective (4, 5, 6). În realitate, elementele Cr, Mo, W se diferențiază net de cele din subgrupa principală, deoarece la formarea diferiților ioni, participă și electronii *d* din penultimul strat electronic. În general, ca elemente tranziționale prezintă un număr mult mai mare de trepte de valență, de la zero la 6+. Se cunosc și unele combinații în care avem Cr^{2-} Mo^{2-} și Cr^{1-}, în special în combinații carbonilice și complexe. De asemenea și treptele 0, 1+ și 2+. Celelalte stări de oxidare 3+...6+ se întîlnesc și în combinații simple, ionice sau covalente, ale acestor elemente. Valențele inferioare corespund cationilor (ca și în subgrupele IV și V). Această funcție metalică le diferențiază de elementele din subgrupa a IV-a, principală. La Mo și W starea de oxidare 6+ este cea mai stabilă. Pe măsură ce crește numărul de ordine în grupă, de la Cr la W, stabilitatea combinațiilor în treptele de valență inferioare se micșorează. De exemplu, cea mai stabilă stare de valență a cromului în soluții acide sau neutre, 3+. În soluții bazice Cr^{3+} se oxidează pînă la Cr^{6+}. Acizii oxigenați H_2MO_4 sînt acizi de ce în ce mai slabi, de la Cr la W, și din ce în ce mai mult au tendința să se condenseze formînd numeroși acvopoli- și heteropoli combinații, care sînt caracteristice acestor elemente, mai ales pentru Mo și W. Și în această grupă, ultimile două elemente, Mo și W se apropie mai mult între ele, privind proprietățile lor, depărtîndu-se de crom. Prin absența hexahalogenurilor Cr se apropie de As.

19.2. ISTORIC

Cromul a fost descoperit de către Vauquelin în 1797, într-un mineral găsit în Siberia, și anume *crocoita*, sau *plumb roșu*. Numele de *crom*, dat acestui element se datorește faptului că combinațiile sale sînt viu și diferit colorate (hroma = culoare, din greceşte). În anul 1894, H. Goldschmidt a obținut crom pur, pe cale aluminotermică.

În 1778, Scheele a obținut oxidul MoO_3 din molibdenită, MoS_2, l-a numit *acidum molybdaene* și a făcut deosebire între mineralele de plumb, grafit și molibden. Pînă atunci, încă de la grecii și romanii vechi, se întrebuința numirea de *molibden*, mai ales pentru galenă și alte minerale de plumb în greceşte, *molibdos* însemna plumb, nume extins apoi și pentru minerale care aveau strălucirea neagră a galenei. H j e l m (1782) a izolat molibdenul metalic.

Tot S c h e e l e (1781) a descoperit oxidul WO_3 într-un mineral $CaWO_4$, numit altădată *tungstein*, iar azi se numește Scheelit. Imediat, chimiștii spanioli, *frații Elhuyar* au izolat același oxid din wolframit (Fe, Mn)WO_4 și au redus oxidul la metal. După numele mineralelor din care s-a izolat, acest element a primit numele de *tungstein* sau *wolfram*. Ultimul nume este păstrat de comisia internațională de nomenclatură.

19.3. STAREA NATURALĂ

Mineralul de crom de importanță practică este *cromitul* (Fe, Mg)Cr_2O_4, iar în mai mică măsură *crocoita*, $PbCr_2O_4$. *Cromitul* se găsește în Asia Mică, Urali, S.U.A., Africa de Sud. În Republica Socialistă România, se găsesc minereuri cu crom în partea de sud-est a Banatului.

De importanță industrială, pentru molibden este *molibdenita*, MoS_2 și apoi *wulfenita*, $PbMoO_4$, care se găsește în zonele de oxidare ale zăcămintelor de plumb. *Molibdenita* se află în cantitate mare în S.U.A., în Colorado. La noi în țară se găsește MoS_2 în Munții Apuseni.

Mineralele de wolfram cel mai des întîlnite sînt *wolframita* (Fe, Mn)WO_4, *scheelita* $CaWO_4$, *stolzita* $PbWO_4$ și mai rar *tungstita* WO_3.

Zăcămintele de wolfram, cele mai mari din lume, se află în R. P. Chineză, în partea de sud, în provinciile Junan și Kuantung; apoi în nordul Indochinei, în Birmania de sud, în peninsula Malaca, S.U.A. (Colorado, Dakota, Nevada etc.), în Portugalia și Spania ș.a. În țara noastră se găsește wolfram în cantități mici.

19.4. OBȚINEREA METALELOR Cr, Mo, W

Cromul. *Cromitul* amestecat cu K_2CO_3 sau Na_2CO_3 se încălzește puternic în aer. Astfel se formează Fe_2O_3 insolubil și K_2CrO_4 solubil. Produsul calcinat se dizolvă în apă, se filtrează, se acidulează cu H_2SO_4 și se lasă să cristalizeze $K_2Cr_2O_7$ sau $Na_2Cr_2O_7$. Acest procedeu se aplică și în țara noastră la Tîrnăveni.

Bicromatul se amestecă cu NH_4Cl și se calcinează, cînd rezultă Cr_2O_3, care se poate reduce cu Al sau cu hidrogen și se obține cromul metalic.

Molibdenul. Se prăjește *molibdenita* în aer și se obține MoO_3, care se poate reduce cu H_2, cu Al sau cu carbon rezultînd molibden metalic. Un alt procedeu este acela cînd, mai întîi, se topește oxidant amestecul de ($MoS_2 + Na_2CO_3$) și rezultă Na_2MoO_4, care se descompun cu HCl și se formează MoO_3. Cu acesta fie că se fabrică aliajul *feromolibden*, fie că se reduce la molibden metalic.

Wolframul. Se procedează ca la Mo. Concentratele cu minerale de W se amestecă cu Na_2CO_3 și se topesc oxidativ, rezultînd astfel Na_2WO_4. Prin acidulare se formează H_2WO_4, prin calcinarea căruia dă WO_3, care se reduce cu hidrogen, obținîndu-se W pur pulbere.

19.5. PROPRIETĂȚILE ȘI ÎNTREBUINȚĂRILE METALELOR: Cr, Mo și W

Aceste metale în stare compactă sînt de culoare albă-argintie, puțin dure cînd sînt pure, și au punctul de topire ridicat, mai cu seamă Mo și W. Punctul de topire a W este cel mai ridicat față de toate celelalte metale. În tabela 69 sînt date o serie de constante fizice ale acestor metale, precum și alte date cifrice.

Tabela 69

Constantele fizice ale elementelor Cr, Mo, W

	Cr	Mo	W
Masa atomică	51,996	95,94	183,85
Stări de oxidare	(II),III(IV,V)VI −2; −1; 0; +1	II,III,IV,V,VI −2; 0; +1	(II),III,IV(V)VI −2; 0; +1
Electronegativitatea	1,6	1,8	1,7
Energia de ionizare (eV)			
$M./M^+$	6,76	7,18	7,98
M^{III}/M^{III}	30,95	27,0	24,1
M/M^{IV}	213,4	168,5	144,4
Potențial de oxidare E_0V			
M^{3+}/M^{2+}	−0,41	—	—
M^{3+}/M	−0,71	−0,2	—
M^{4+}/M	—	—	0,05
Raza atomică (Å)	1,27	1,39	1,39
Raza ionică M^{3+}(Å)	0,64	—	—
M^{4+}(Å)	0,55	0,68	0,68
M^{6+}(Å)	0,52	0,62	0,67
Densitate (g/cm³)	7,1	10,4	19,3
Volum atomic	7,3	9,4	9,5
p.t. °C	1920	2620	3370
p.f. °C	2300	3700	4700
Rețea cristalină	-c.c.(-n)	-c.c.	-c.c.(c.f.c.)
Răspîndire %	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

La aer uscat sau umed aceste metale, dar mai ales cromul, nu se oxidează și nu dispare luciul, ceea ce face ca să fie utilizat pentru protecția metalelor mai reactive, prin cromare superficială pe cale electrolitică.

Acidul azotic și apa regală, pasivează cromul, la rece; la cald se dizolvă încet, dar Cr se dizolvă mai bine în HCl și H_2SO_4.

La rece Mo este rezistent față de oxigen și acizi, cu excepția HNO_3 care îl dizolvă. La temperaturi ridicate Cr și Mo reacționează cu halogeni, oxigenul, sulful, azotul, carbonul și borul. Wolframul este pasiv față de acizi, dar se dizolvă într-un amestec de HNO_3 și HF. În topituri bazice oxidante, W se dizolvă ușor.

Cromul metalic se utilizează în metalurgie sub formă de fero-crom, pentru obținerea oțelurilor dure, tenace și rezistente la coroziune. Dintre acestea sînt oțelurile obișnuite cu 0,5—3% Cr, cele speciale cu 10—25% Cr apoi oțeluri cu Cr și Ni, etc.

În metalurgie se întrebuințează molibdenul pentru obținerea oțelurilor cu rezistența mecanică mare (plăcile de blindaje, țevi de guri de foc). Oțeluri cu Mo, Cr și Ni se utilizează în industria automobilelor și avioanelor pentru supape rezistente la 1000°. Aceste oțeluri conțin 0,3—2% Mo. Aliajul feromolibden se întrebuințează la fabricarea fontelor cenușii speciale pentru turnarea blocurilor motoarelor autovehiculelor sau avioanelor, cilindri de laminoare, bile pentru mori cu bile și altele.

Oţelurile cu wolfram au proprietatea de autocălire, de exemplu un oţel cu 7—9% W şi 2—3% Cr nu se descăleşte la încălzire; de aceea din astfel de oţeluri se fabrică scule de tăiere rapidă şi la temperatură ridicată. Oţeluri ultra dure conţin carbură de wolfram, cobalt şi alte elemente, oţeluri folosite pentru sapele de foraj, burghiuri de mînă şi alte scule speciale. Din wolfram metalic se fac filamentele pentru lămpile cu incandescenţă (becurile electrice).

19.6. COMBINAŢIILE Cr, Mo, W

Aceste elemente nu formează hidruri cu compoziţie bine definită. La Cr, de exemplu, este vorba mai mult de o absorbţie a hidrogenului decît o combinaţie. La temperaturi ridicate, Cr, Mo şi W reacţionează cu carbonul sau cu azotul, formînd *carburi*, respectiv *nitruri refractare*. Aceste, în general sînt compuşi interstiţiali, totuşi în unele faze au o compoziţie stoechiometrică. De exemplu s-au obţinut Mo_2C şi Mo_2N sau WN. Atomii de C sau N sînt incluşi în golurile octaedrice dintre atomii metalici respectivi. S-au obţinut şi CrC, respectiv CrN bine caracterizate. De asemeni există boruri intestiţiale la Mo şi W de compoziţie MB asemănătoare cu FeB, şi MB_2 asemănătoare cu AlB_2.

În soluţii apoase nu se pot obţine *sulfuri de crom*, din cauza hidrolizei, dar prin combinarea directă a elementelor la temperatură înaltă se formează CrS. Tot aşa, prin acţiunea H_2S asupra Cr_2O_3 se formează Cr_2S_3, de culoare verde închis şi paramagnetică. S-au obţinut şi *tiocromaţi*: $Na[CrS_2]$ în cristale roşii şi $K_2[Cr_4S_7]$.

În afară de MoS_2, care se găseşte şi în stare naturală, prin acţiunea îndelungată a H_2S sub presiune, la cald, asupra soluţiilor de molibdat acidulate, rezultă MoS_3, precipitat brun închis, MoS_3 cu $(NH_4)_2S$ formează *tetratiomolibdatul de amoniu*, $(NH_4)_2[MoS_4]$ solubil în apă. Prin acidularea soluţiei se reprecipită MoS_3.

Dacă într-o soluţie de wolframat se conduce H_2S, se formează o serie de *oxotiowolframaţi* pînă la *tiowolframat*: $M^I_2[WO_3S] \rightarrow M^I_2[WO_2S_2] \rightarrow M^I_2[WOS_3] \rightarrow M^I_2[WS_4]$.

Din soluţia $M^I_2[WS_4]$ acidulată se separă WS_3 ca un precipitat brun-şocolată. Încălzind WS_3 în afara aerului, se descompune la WS_2.

19.6.1. **Halogenurile** Cr, Mo, W

Aceste elemente dau halogenuri aproape în toate treptele de valenţă, dar nu cu toţi halogenii, aşa cum se vede din tabela 70. Se ştie că la toate seriile de metale tranziţionale, metalele din perioadele 5 şi 6 formează mai multe halogenuri în treptele superioare de valenţă, decît metalele din

Tabela 70

Halogenurile Cromului, molibdenului și wolframului

Valența	Cr	Mo	W
2+	CrX_2 (X=F, Cl, Br, I)	MoX_2	WX_2 (X=Cl, Br, I)
3+	CrX_3 (X=F, Cl, Br, I)	MoX_3	WBr_3
4+	CrF_4	MoX_4 (X=F, Cl, Br, I)	WX_4 (X=F, Cl, Br)
5+	CrF_5	MoF_5 $MoCl_5$	WCl_5, WBr_5
6+	—	MoF_6	WX_6 (X=F, Cl, Br)

perioada 4. Astfel Mo și W, la fel cu metalele din grupele IV și V care le preced, formează diferite halogenuri, în care ionul metalic are configurația d°, deoarece utilizează la legătură toți electronii din substraturile $(n-1)d$ și ns. Este de remarcat că starea 6+ este reprezentată mai ales la W, și cu atît mai mult este interesant cu cît sarcina 6+ este rar întîlnită în clorurile și bromurile metalice.

În general sărurile cu Cr(II) rezultă prin reducerea sărurilor de Cr(III) cu hidrogen născînd sau prin acțiunea unui acid asupra cromului metalic în afara aerului. Sărurile de Cr^{2+} se oxidează foarte ușor în contact cu aerul. Acțiunea de reducere a sărurilor de Cr(II) este mai puternică decît a sărurilor de Fe(II), care are un potențial de oxidare mai mic. Sărurile de Cr(II) sînt albastre cînd acidul este tare și au diferite culori, cînd acidul este slab sau sînt anhidre. Astfel $CrCl_2$ este incoloră, $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ are culoare albastră, CrF_2 este verde, $CrBr_2$ albă și CrI_2 brun-roșie. Cu excepția CrF_2, sînt ușor solubile în apă.

$MoCl_2$ rezultă prin disproporționarea $MoCl_3$ în atmosferă de CO_2 uscat:

$$2MoCl_3 \rightarrow \underset{\text{galbenă}}{MoCl_2} + \underset{\text{brună}}{MoCl_4}$$

$MoCl_2$ este solubilă în apă și în alcool sau eter, În dizolvanții neapoși ar fi *trimeră*, $Mo_3Cl_6 \cdot 4H_2O$, sau mai curînd ar avea structura $[Mo_6Cl_8]\,Cl_4 \cdot 8H_2O$. La fel s-ar comporta bromura și iodura, formînd *clasteri*.

Prin descompunerea termică a WCl_6 sau a WCl_4 rezultă WCl_2 ca o masă cenușie nestabilă în aer și puternic reducătoare. La fel se comportă WBr_2 și WI_2.

$CrCl_3$ anhidră se poate obține fie prin încălzirea metalului Cr în clor, fie prin încălzirea Cr_2O_3 în vapori de CCl_4:

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 = 2CrCl_3 + 3COCl_2 \quad \text{(fosgen)}$$

Triclorura de crom anhidră insolubilă în apă este cristalizată în foițe strălucitoare de culoarea floarei de persic, se descompune la încălzire în

$CrCl_2$ și clor. Arde în aer, reacționează la încălzire cu H_2S, NH_3 sau PH_3 și formează respectiv Cr_2S_3, CrN sau CrP.

Clorura de crom hidratată, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, este solubilă în apă și prezintă trei izomeri de hidratare. CrF_3 formează diferiți hidrați; *bromura* are doi izomeri de hidratare, unul violet și altul verde, iar *triodura* se cunoaște numai sub formă de $CrI_3 \cdot 9H_2O$.

Prin încălzirea $MoCl_5$ în hidrogen se formează $MoCl_3$ în cristale roșii insolubile în apă și HCl, care prin încălzire mai departe disproporționează:

$$2MoCl_3 = MoCl_2 + MoCl_4.$$

Încălzind în tub închis, $2MoCl_4 = MoCl_5 + MoCl_3$.

Cele mai stabile *pentahalogenuri* sînt $MoCl_5$ și WBr_5 care se pot obține prin combinarea directă a elementelor la presiune ridicată. Cristalele verde-închis ale pentaclorurei de molibden conține molecule duble Mo_2Cl_{10}, cu structură asemănătoare Nb_2Cl_{10}, dar este monomeră în stare de vapori.

CrF_5 pulbere de culoare purpurie se formează prin acțiunea F_2 asupra cromului metalic în pulbere, la 400° și presiune de 200 atm. MoF_5 se obține prin reducere, după reacția: $5MoF_6 + Mo(CO)_6 = 6MoF_5 + 6CO$.

Pentafluorura de molibden este tetrameră în stare solidă de culoare galbenă. WCl_5 rezultă prin descompunerea termică a WCl_6 și redistilare în curent de hidrogen. WCl_5 formează cristale aciculare verzi închis, strălucitoare. La fel se obține WBr_5.

Prin fluorurare directă a Mo și W se obțin MoF_6 și WF_6. *Hexafluorura de molibden* se prezintă ca o masă cristalină albă, care la 17°C se topește dînd un lichid incolor cu p.f. 35°C. *Hexafluorura de wolfram* este un lichid incolor, volatil.

Încălzind wolfram metalic (obținut prin reducere cu hidrogen) în clor gazos, se aprinde și formează WCl_6, care cristalizează în cristale de culoare violet-închis pînă la albastru-negru, este practic, insolubilă în apă, solubilă în dizolvanți organici și la cald se descompune.

În general, toate halogenurile în treapă de valențe superioare sînt combinații covalente și toate hidrolizează cu apa, formînd *oxihalogenuri*.

Toate trei metalele dau oxicloruri de forma MO_2Cl_2. De exemplu, *clorura de cromil*, care rezultă la încălzirea unei cloruri (NaCl) cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 conc. se utilizează pentru recunoașterea Cl^-:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

CrO_2Cl_2, lichid roșu brun, hidrolizează imediat cu apa. MoO_2Cl_2 este un solid care la dizolvare în apă se ionizează în MoO_2^{2+} și $2Cl^-$.

Prin încălzirea Cr_2O_3 cu $CrCl_3$, se formează CrOCl. S-au obținut și oxihalogenurile metalelor în treapta de oxidare 5+, cum sînt $CrOCl_3$ și $MoOCl_3$. Se cunosc de asemenea oxifluorurile $MoOF_4$, MoO_2F_2 și WOF_4, care sînt substanțe solide.

19.6.2. Oxizii și alte combinații oxigenate ale Cr, Mo și W

La oxizii acestor metale se întîlnesc toate treptele de oxidare de la 2^+ la 6^+.

Pentru obținerea CrO negru, cel mai convenabil este să se dizolve mercurul din amalgamul de crom cu acid azotic diluat, care în aceste condiții oxidează cromul numai pînă la CrO. Încălzit în aer, CrO se oxidează pînă la Cr_2O_3, care este cel mai stabil oxid al cromului și în stare cristalină are proprietăți asemănătoare și este izomorf cu corindonul (Al_2O_3).

Cr_2O_3 rezultă și la calcinarea CrO_3, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, săruri de crom cu acizi organici etc. Cr_2O_3 este o pulbere verde, de obicei amorfă, cu p.t. 2200°C, utilizat cu pigment sub numele de *„verde de crom"*. La calcinarea $Cr(OH)_3$, cînd se elimină ultimele resturi de apă, temperatura se ridică brusc și oxidul devine incandescent, la fel ca și la alți oxizi, de exemplu, la Fe, Sc, Ti, Zr, Nb, Ta. Această ridicare de temperatură se datorește *căldurii de cristalizare* și roentgenografic s-a constatat că este vorba de o rearanjare a rețelei cristaline.

$Cr(OH)_3$ este un gel voluminos reținînd multă apă, și are o culoare albastră-verzuie. Proaspătat precipitat din soluțiile sărurilor de Cr^{3+} este amfoter. Prin ședere, îmbătrînește și se solvă mult mai greu. $Cr(OH)_3$ cu hidroxizi alcalini formează *hidroxisăruri* de tipul $M^I[Cr(OH)_4]$ sau $M^I_3[Cr(OH)_6]$ ca și Al. Cînd se topesc împreună $Cr(OH)_3$ și $M^{II}(OH)_2$ se formează *oxizi micști* de formă generală $M^{II}[O \cdot Cr_2O_3]$ sau $M^{II}[Cr_2O_4]$, numiți *cromiți*, care au aceeași rețea cristalină ca și spinelii (c.f.c.).

Prin descompunerea termică în atmosferă de oxigen a CrO_3 se obțin diferite faze intermediare printre care ar fi și Cr_5O_{13}, final ajungîndu-se la CrO_2, care este feromagnetic și are structura rutilului (TiO_2).

MoO_2 se obține ca produs intermediar de oxidare, atunci cînd se încălzește cu atenție Mo metalic în aer, sau cînd se trec vapori de apă peste Mo înroșit. MoO_2 este pulbere violet-brună cu sclipiri de cupru, insolubilă în acizi și soluții alcaline. Cu HNO_3 se oxidează la MoO_3.

Prin reducerea WO_3, la încălzire slabă în hidrogen, se formează WO_2 pulbere neagră, care se reduce mai departe pînă la W metalic trecînd prin diferite faze intermediare de oxizi, printre care și W_2O_5 albastru, ca și la molibden, cînd se formează și Mo_2O_5 violet.

Toate cele trei metale, Cr, Mo și W dau oxizi în stare de oxidare $M^{(VI)}$. $\cdot CrO_3$, cristale aciculare roșii închis, rezultă dacă la $M^I_2CrO_4$ sau $M^I_2Cr_2O_7$ se adaugă mult H_2SO_4 concentrat.

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$$

CrO_3 este higroscopic, se solvă foarte ușor în apă (166 g CrO_3 în 100 g apă) cu formare de acizi liberi H_2CrO_4 și $H_2Cr_2O_7$, cunoscuți numai în soluție, unde se stabilește echilibru:

$$2H_2CrO_4 \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

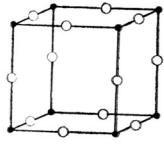


Fig. 91. Structura MO_3(M=Cr, W, Re).

În prima treaptă, acești acizi sînt total disociați (acizi tari). CrO_3 se întrebuințează ca oxidant, iar în soluție diluată servește la întărirea preparatelor microscopice în biologie. Pentru oxidarea substanțelor organice se întrebuințează soluții de CrO_3 în acid acetic, care nu este oxidat nici chiar la fierbere.

Trioxizii. MoO_3 și WO_3 se formează cînd se încălzesc în aer sau în oxigen, fie metalele respective sau alți oxizi ai acestora sau și sulfurile (MoS_2, WS_2). Se obține MoO_3 în stare pură mai ales prin calcinarea $(NH_4)_2MoO_4$ sau prin fierberea acestuia cu HNO_3 și evaporare la uscare. CrO_3 și WO_3 au structura ReO_3 (fig. 91), cu atomii de Cr sau W în colțurile cubului și cu atomii de oxigen pe mijlocul laturilor lui. MoO_3 este alb la rece și galben la cald, sublinează (791°) înainte de a se topi, este foarte greu solubil în apă. Cînd se adaugă acid azotic la o soluție rece de molibdat de amoniu se separă un hidrat, $MoO_3 \cdot H_2O$ sau H_2MoO_4, care este galben la rece și alb la încălzire.

WO_3 se prezintă ca o pulbere galbenă insolubilă în apă. Cînd la o soluție fierbinte de wolframat alcalin se adaugă HCl, se separă H_2WO_4 ca un precipitat galben insolubil. La rece formează o soluție incoloră de $H_2WO_4 \cdot H_2O$ solubil.

Albastru de molibden și albastru de wolfram. Cînd o soluție slab acidă de molibdat sau de wolframat se tratează cu un reducător (SO_2, H_2S, HI, $H_2N \cdot NH_2$, $SnCl_2$, Zn, glucoză ș. a.) soluția devine albastră intens, datorită formării albastrului de Mo sau de W, care adeseori rămîne în stare coloidală. Acestea ar fi combinații formate între oxizi M_2O_5 și MO_3, a căror constituție încă nu este lămurită. Colorația intensă se datorește — ca și în alte cazuri — faptului că în aceeași moleculă se află ioni ai aceluiași element dar în stări de oxidare diferită, M^{5+} și M^{6+}, pentru cazul Mo și W.

Cromații, molibdații și wolframații se obțin pornind de la diferiți oxizi ai Cr, Mo sau W dizolvați în soluții alcaline sau topind oxizii respectivi împreună cu M^IOH sau $M^I_2CO_3$. De exemplu:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 1^1/_2O_2 \xrightarrow{1000^\circ} 2Na_2CrO_4 + 2CO_2$$

$$CrO_3 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O.$$

Cromații alcalini cristalizează numai din soluții alcaline, iar din soluții acide cristalizează *dicromații*, existînd echilibrul:

$$2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$$

Cromații și dicromații sînt oxidanți puternici în soluții acide. $K_2Cr_2O_7$ se poate recristaliza în stare de mare puritate și servește ca substanță standard în iodometrie:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O.$$

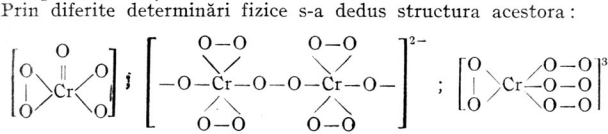
Unii cromați ($BaCrO_4$, $PbCrO_4$) sînt utilizați ca pigmenți galbeni (galben de crom) în pictură și vopsitorie.

Molibdații și wolframații normali se obțin din soluții cu pH cuprins între anumite limite. Dacă se dizolvă MoO_3 în soluție amoniacală concentrată fierbinte, cristalizează $(NH_4)_2MoO_4$, dar dacă soluția este aproape neutră atunci se separă $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$.

Oxizii MO_3 ai Cr, Mo și W, precum și cromații, molibdații și wolframații au tendința de a da *polianioni, acvopoli-* și *heteropolicombinații*.

Peroxocombinații. Dacă la o soluție acidulată de $Cr_2O_7^{2-}$ se adaugă perhidrol (30% H_2O_2), se formează o substanță intens albastră, care se dizolvă în eter (reacția de recunoaștere a CrO_4^{2-} în cantități mici). Substanța albastră nu este stabilă și nu poate fi izolată, dar dă compuși de adiție stabili cu piridina sau anilina, care au putut fi izolați. Din analiza acestora s-a dedus că substanța albastră este un *peroxoacid* și are sigur formula CrO_5. Dacă se adaugă perhidrol la o soluție de $K_2Cr_2O_7$ răcită la 0 °C, se formează un *peroxocromat de potasiu albastru*, $K_2Cr_2O_{12}.2H_2O$, exploziv la lovire sau încălzire. Tot așa, dacă se adaugă perhidrol la o soluție puternic alcalină de K_2CrO_4, rezultă *peroxocromat de potasiu roșu*, K_3CrO_8, stabil la temperatură obișnuită.

Prin diferite determinări fizice s-a dedus structura acestora:



Peroxid de Cr (VI) albastru (CrO_5) | *Peroxocromat* (VI) albastru $[Cr_4O_{11}]^{2-}$ | *Peroxocromat* (V) roșu $[CrO_8]^{3-}$

Peroxocromații în soluții alcaline se descompun cu formare de cromați, iar în soluții acide se transformă pînă la Cr^{3+}:

$$[Cr_2O_{12}]^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O + 2^1/_2O_2$$

$$[CrO_8]^{3-} + 6H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O + 2^1/_2O_2$$

În condiții asemănătoare se obțin peroxocombinațiile corespunzătoare de Mo și W, care diferă în compoziție și structură de peroxocombinațiile cromului. Astfel se obțin $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$ și sărurile lui $M^I[HMoO_6]$ sau H_2WO_5 și diferiți *peroxowolframați*, după pH soluției și după cantitatea de H_2O_2 adăugată. De exemplu, $M^I[W(O_2)_4]$ sau $M_2^I[W_2O_3(O_2)_4]$.

Bronzul de wolfram. Cînd wolframații alcalini sau alcalino-pămîntoși sînt reduși prin încălzire cu W(H_2, Na, Zn) sau prin electroliza lor în stare topită, se obțin substanțe intens colorate, inactive, cu proprietăți semimetalice și luciu metalic. Acest fel de substanțe au o compoziție nestoechiometrică, cu formulă generală, $MxWO_3$, cu M = Li, Na, K ..., în care $O < x \leqslant 1$, se numesc *bronzuri de wolfram*. Aceste bronzuri sînt extrem de inerte, insolubile în apă și cu excepția HF, nu sînt atacate de nici un alt acid. Culoarea variază puternic o dată cu compoziția lor, de la galben-

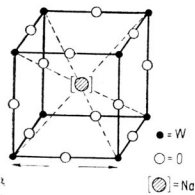


Fig. 92. Structura bronzului de wolfram.

auriu pentru $x \sim 0,9$ pînă la violet-albastru pentru $x \sim 0,3$. Ele sînt buni conductori electrici. Aceşti compuşi au reţele cu defecte la care atomii metalelor alcaline ocupă numai o parte din goluri, putînd fi reprezentaţi ca în figura 92, formînd un cub compact în care cationii mici (Na^+, Li^+, K^+) ocupă interstiţiile octaedrice formate în reţeaua WO_3. S-a constatat că reţeaua cubică se transformă în rombică, apoi în triclinică, pe măsură ce x scade pînă la $\sim 0,3$. Compoziţia aproximativă a bronzului de wolframsodiu este $Na_{0,3}WO_3$—$Na_{0,9}WO_3$. Proprietăţile semimetalice ale bronzului de wolfram sînt legate de faptul că nu se poate face distincţie între W(V) şi W(VI). În reţea toţi atomii de W apar echivalenţi. În felul acesta, X electroni „externi" per mol (peste numărul pentru WO_3) sînt distribuiţi pretutindeni în reţea. Deplasarea lor are loc în benzi de energie, semănînd puţin cu cele din metale.

Reducînd electrolitic amestecul topit de molibdat alcalin şi MoO_3, nu se obţin numai cristale de MoO_2, ci în anumite condiţiuni se formează bronzuri albastre şi roşii. *Bronzul de molibden roşu*, $K_{0,26}Mo_{1,01}O_3$, este semiconductor.

19.6.3. Combinaţiile complexe ale Cr, Mo şi W

Deosebit de caracteristic pentru elementele acestei grupe este formarea diferitelor tipuri de complecşi în toate treptele de oxidare de la zero pînă la 6^+. Numărul de coordinare cel mai des întîlnit este 6, în aranjamentul spaţial octaedric, dar există şi complecşi ai acestor elemente cu număr de coordinaţie 5, 7, 8 şi 9.

În complecşii $K_6[Cr(CN)_6]$, $[Cr(C_6H_6)_2]$, $[Mo(dipy)_3]$ sau $W(CO)_6$, atomii centrali Cr, Mo şi W au *sarcina zero*. De exemplu, complexul $K_3[Cr(CN)_6]$ dizolvat în amoniac lichid, se reduce cu potasiu metalic şi precipită ca o substanţă solidă verde, dînd complexul $K_6[Cr(CN)_6]$.

Prin disproporţionarea dipercloratului de tripyridil Cr(II), violet-negru, rezultă monopercloratul de Cr^+:

$$2[Cr^{II}(dipy)_3](ClO_4)_2 = [Cr^{I}(dipy)_3]ClO_4 + [Cr^{III}(dipy)_3](ClO_4)_3.$$

$[Cr(dipy)_3]ClO_4$ este o pulbere albastră-neagră, insolubilă în apă dar solubilă în unii dizolvanţi organici (alcooli, acetonă, dioxan, pyridină) se oxidază repede în aer. Din compoziţia sa şi prin determinarea momentului magnetic s-a dedus că, în acest complex hexaccordinat, Cr este monovalent.

Există compusul $K_4[Mo(CN)_5NO]$ în care Mo este zerovalent, gruparea NO fiind considerată aici cu sarcină pozitivă, NO^+. În mod asemănător în compusul $K_3[Cr(CN)_5NO]$, cromul este monovalent cu sarcină $1+$.

Cromul (II) este cuprins într-o serie, nu prea mare, de complecși cu număr de coordinație 6 și geometrie octaedrică distorsionată. Sînt cunoscuți complecși cu NH_3, etilendiamina, cianură, tiocianați ș.a., De exemplu, $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$, $K_4[Cr(CN)_6]$, $K_4[Cr(NCS)_6]$ ș.a. După determinările magnetice compușii Cr (II) sînt combinații de tip spin înalt. Ionul $[Cr(CN)_4]^{4-}$ este însă un complex cu spin jos.

Acetatul dimer $[Cr(OCO.CH_3)_2]_2.2H_2O$ are o structură diferită, cum se vede în figura 93. Culoarea albastră a ionului $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, este atribuită unei benzi de absorbție care se lărgește în jur de 700 mμ. Un ion cu configurație d^4 de spin înalt prezintă distorsiune Jahn-Teller în forma octaedrică, de același tip ca și în compușii Cu (II). Există compuși complecși similari și la Mo(II) și W(II).

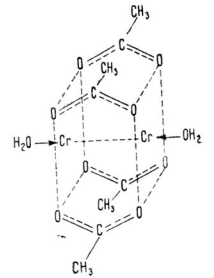


Fig. 93. Structura $Cr(OCO\cdot CH_3)_2\cdot 2H_2O$.

Crom. III. Cei mai mulți complecși și de foarte diferite tipuri s-au sintetizat cu Cr^{3+} cu configurație d^3. Astfel se cunosc *acvocomplecșii*, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, *ammino-complecșii* $[CrA_6]X_3$, $[CrA_5X]X_2$, $[CrA_4X_2]X$ cu izomerie *cis-trans* și optic activi, $[CrA_3X_3]^\circ$, acido-$[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, în general $[CrX_6]^{3-}$ în care X = F, Cl, NCS^-, CN^-; de asemenea și cu alți liganzi polidentați, $[Cr(acac)_3]$. Un anion interesant este cuprins în *sarea* lui *Reinecke*, $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]\cdot H_2O$ cu care se precipită mulți cationi anorganici și organici.

La molibden (III) există de asemenea *complecși cationici, anionici* și *neutrali*. De exemplu, $[Mo(dipy)_3]^{3+}$, $[Mo(o\text{-}phen)_3]^{3+}$ sînt complecși cationici. Complecșii anionici sînt mulți de tipul $[MoX_6]^{3-}$ în care X sînt halogeni sau pseudohalogeni. Dintre complecșii neutrali, $MoCl_3$ și $MoBr_3$ formează *aducți* cu piridine $[MoPy_3X_3]^\circ$, dar aceste halogenuri suferă o *solvoliză* cînd sînt introduse în amoniac lichid sau în metilamină și dimetilamină și dau produși de forme $MoBr_2\cdot NH_2$ și $MoBr_2\cdot N(CH_3)_2\cdot NH(CH_3)_2$.

În opoziție cu aceștia, wolframul (III) formează puțini complecși, mai ales halogenocomplecși.

Complecșii metalelor Cr(IV), Mo(IV) și W(IV). Prin reacționarea CrF_4 cu fluoruri alcaline se pot obține acidocomplecși de tipul $M^I[CrF_5]$ și $M^I_2[CrF_6]$. Acești complecși se formează în mediu de BrF_3 sau prin fluorurarea amestecului de $CrCl_3$ și M^ICl.

La Mo(IV) și W(IV) se formează *acido-complecși octacoordinați*. Astfel, prin tratarea unei soluții de $K_3[MoCl_6]$ cu KCN în prezența aerului, se formează complexul $K_4[Mo(CN)_8]$, care este foarte stabil, la încălzire și la hidroliză. Se poate izola și acidul corespunzător cristalizat, $H_4[Mo(CN)_8]\cdot 6H_2O$ cînd sarea de potasiu se acidulează cu acid clorhidric. Acest acid oxidat cu permanganat duce la $H_3[Mo(CN)_8]\cdot 3H_2O$.

În cristalele de $K_4[Mo(CN)_8]$, ionul complex este dodecaedral. De la Mo(IV) s-au obținut și $[Mo(NCS)_6]^{2-}$ sau $[Mo(diars)_2Br_2]^{2+}$, iar de la W(IV) citățm complexul $[W(CN)_4(OH)_4]^{4-}$.

Complecși în treaptă de oxidare 5^+ se obțin numai de la Mo și W, în special halogenoacidocomplecși și oxihalogenurile complexe corespunzătoare. Astfel, pentru Mo(V) se cunosc $M^I[MoF_6)]$, $M^I_2[MoOCl_5]$ și $M^I[MoOBr_4]$ în afară de acidul $H_3[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ menționat mai sus. Pentru W(V) se obțin $M^I[WF_6]$ sau încă și $K_3[W(CN)_8]$ rezultat prin oxidarea soluțiilor apoase ale complexului $K_4[W(CN)_8]$.

În unele oxofluoruri complexe se află Mo(VI) și W(VI). Așa sînt $[MoOF_5]^-$ și $[WOF_5]^-$ sau $[MoO_2F_4]^{2-}$, $[MoO_3F_3]^{3-}$ și $[WO_3F_3]^{3-}$.

Prin reacțiunea dintre CrO_3 cu iodat de amoniu și metale alcaline se obțin complcșii $M^I[Cr^{VI}IO_6]$, corespunzînd Cr(VI). Se cunosc și fluorurile complexe $[MoF_8]^{2-}$, $[WF_8]^{2-}$ și $[WF_7]^-$.

Complecși π și compuși organometalici

Cromul formează un compus ciclopentadienilic asemănător ferocenului, deci cu structură „sandwich", obținut prin reacțiunea C_5H_5Na cu $Cr^{II}Cl_2$ anhidră în tetrahidrofuran, ca mediu de reacție. Prin oxidarea $(C_5H_5)_2Cr$, de culoare roșie, rezultă ușor complexul cationic $[(C_5H_5)_2Cr]^+$.

De la $MoCl_5$ prin reacționare cu $(C_5H_5)MgBr$ se pot obține cationii complecși monovalenți $[(C_5H_5)_2MoCl]^+$ și $[(C_5H_5)_2MoCl_2]^+$, iar de la WCl_6 cationul $[(C_5H_5)_2WCl_2]^+$.

La crom se cunosc diferiți compuși ciclopentadienilici micști.

Dacă $CrCl_3$ reacționează concomitent cu C_5H_5MgBr și C_6H_5MgBr, atunci se formează ciclopentadienilbenzencrom, în care amîndouă ciclurile C_5H_5 și C_6H_6 sînt legate de metal prin legături π. Din reacțiunea dintre $CrCl_2$ și C_6H_6, $AlCl_3$ și Al rezultă *dibenzencrom*. $Cr(C_6H_6)_2$, cu structură *sandwich*. Se cunoaște de asemenea compusul $[Cr(C_6H_6)_2]^+Cl^-$.

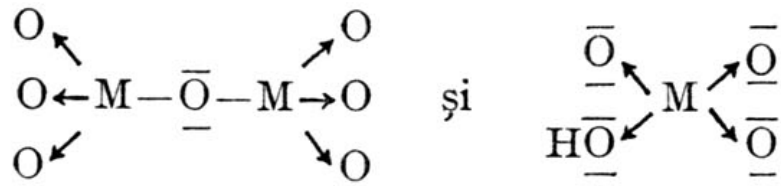
Combinații organometalice similare, cu legături π, s-au obținut și la molibden, precum și alte tipuri, de exemplu, *π-ciclopentadieniloxomolibdenic* $C_5H_5MoO_2Cl$ sau $[C_5H_5MoO_2]_2O$.

Capitolul 20

METALE DIN SUBGRUPA A VII-A SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Mn, Tc, Re

20.1. GENERALITĂȚI

După cum se vede din tabela 71, atomii acestor elemente, *mangan, tehneţiu* şi *reniu* care constituie grupa a VII-a secundară, au cîte 7 *electroni exteriori* şi valenţa lor maximă este 7^+. Această valenţă maximă, corespunzînd numărului grupei din sistemul periodic, se atinge mai ales în combinaţiile lor cu oxigenul. Altfel, numai la reniu se cunoaşte o heptahalogenură ReF_7. Prin analogie cu elementele din grupele V şi VI, în combinaţiile oxigenate, elementul central este în realitate tetracoordinat. De exemplu, heptoxizii, M_2O_7, respectiv acizii HMO_4, trebuie să fie scrişi astfel:



De fapt numai prin acest fel de compuşi, elementele metalice din grupa secundară se apropie de elementele din subgrupa principală respectivă, halogenii. De exemplu, permanganaţii, $M^I[MnO_4]$ şi perrenaţii sînt izomorfi cu percloraţii, M^IClO_4, în care elementul central Mn (sau Re din perrenaţi) este înconjurat de opt electroni şi se leagă cu 4 atomi de oxigen, 3 legături donor-acceptor şi o legătură covalentă. Permanganaţii sînt mult mai uşor reduşi decît percloraţii, aceasta se datoreşte faptului că manganul nu foloseşte electronii $3d^5$ în aceeaşi măsură în care clorul foloseşte cei 7 electroni de pe ultimul strat, 3 s^2p^5.

Aceste elemente prezintă şi mai accentuat decît precedentele, proprietăţile caracteristice metalelor tranziţionale. În general, ele prezintă multiple stări de oxidare, de la 1^- pînă la 7^+, şi compuşii lor trec cu uşurinţă dintr-o etapă de oxidare în alta. În această privinţă, tehneţiu şi reniu diferă de mangan prin instabilitatea stării de oxidare 2^+ şi a altor stări de oxidare joase. Manganul este în mod obişnuit bivalent (2^+), din cauză că aranjamentul electronic $3d^5$ este stabil (tabela 71).

Tabela 71

Structura electronică a elementelor Mn, Te, Re

	K	L	M	N	O	P	Caracteristica
$_{25}Mn$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^5$	$4s^2$			$[Ar]3d^54s^2$
$_{43}Tc$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^5$	$5s^2$		$[Kr]4d^55s^2$
$_{75}Re$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^5$	$6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
							$(n-1)d^5ns^2$

20.2. ISTORIC

Piroluzita era cunoscută din antichitate și se întrebuința sub numele de *„săpun de curățat sticla"*, deoarece introdusă în topitura sticlei cu fier, aceasta se decolora. În anul 1774, *Scheele* a arătat că în *braunită* există un metal nou, necunoscut pînă atunci, iar *Gahn* a izolat acest metal prin încălzirea puternică a mineralului amestecat cu cărbune și l-a numit *manganes* (piatra brună).

Pe baza sistemului periodic și a legei lui Moseley, s-a dedus că trebuie să existe două elemente analoge manganului (Ekamangani) încă necunoscute, cu numele de ordine 43 și 75.

În anul 1925, W. și J. Noddack, cercetînd minerale care conțin elemente din grupele secundare V, VI și VIII a descoperit elementul 75 în *niobită* $[Fe(NbO_3)_2]$, într-un minereu cu platină și în minerale cu molibden. Acești cercetători au dat numele de *reniu* noului element după numele fluviului Rin (Rhein).

În același timp, tot W. și J. Noddack au crezut că au decelat și elementul 43, căruia inițial i-au dat numele de masuriu, după Mazovia, o regiune din Polonia. Astăzi însă se consideră că elementul 43 nu se găsește în natură, dar a fost obținut pe cale artificială și de aceea i s-a dat și reținut numele de *technetium* (de la cuvîntul grec *tehne*, care înseamnă *artă*).

20.3. STAREA NATURALĂ

Cel mai important mineral de mangan este *piroluzita* MnO_2, dar se cunosc și se exploatează și alți oxizi naturali cum sînt: *braunita* Mn_2O_3, *hausmanita* Mn_3O_4, apoi *rodocrosita* $MnCO_3$. Mari cantități de minereuri de mangan se găsesc în Caucaz (U.R.S.S.), în India, Africa de sud și de vest, Brazilia, Chili și în Europa. La noi în țară sînt importante zăcăminte de minereuri de mangan la Iacobeni, Cîrlibaba, Broșteni, apoi în Banat.

Reniul se găsește în minereurile de molibden (MoS_2) și se poate extrage din reziduurile de la prelucrarea molibdenului. *Molibdenita* conține $5 \cdot 10^{-5} \ldots 2 \cdot 10^{-3}\%$ reniu. Reniul se mai poate extrage și din reziduurile de la prelucrarea concentratelor de cupru pentru cupru.

20.4. OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE Mn, Tc și Re

Manganul. Oxizii de mangan se pot reduce cu cărbune în cuptoare înalte sau în cuptoare electrice. Obișnuit însă, se prepară un aliaj de Fe-Mn, care poate să conțină 25—85% Mn și pînă la 7,5%C. În aceste condiții se formează și *carbură de mangan* Mn_3C, izomorfă cu *cementita* Fe_3C.

Mangan pur se poate obține prin aluminotermie:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Mn + 485-602 \text{ Kcal.}$$

Se mai poate obține mangan pur prin dislocuire cu sodiu din MnF_2 sau $MnCl_2$ sau și prin electroliza unei soluții concentrate de $MnSO_4$.

Tehnețiu, a fost obținut de către *Segré*, în 1937, prin bombardarea unei plăci de molibden cu deuteroni de mare energie într-un ciclotron. Izotopul $^{97}_{43}Tc$, obținut prin reacția $^{96}_{42}Mo(d,n)^{97}_{43}Tc$, are un timp de înjumătățire de 93 zile și emite particule β^-. Izotopul $^{97}_{43}Tc$ cu viața cea mai lungă, se obține prin iradiație îndelungată cu neutroni a molibdenului într-un reactor atomic:

$$^{98}_{42}Mo(n,\gamma)\ ^{99}_{42}Mo \xrightarrow[67 \text{ ore}]{\beta}\ ^{99}_{43}Tc \xrightarrow[2{,}2\cdot 10^5 \text{ ani}]{\beta}\ ^{99}_{44}Ru(\text{stabil}).$$

Azi se cunosc circa 20 izotopi ai tehnețiului, cu masa cuprinsă între 92 și 107, cu perioade de înjumătățire de la ordinul secundelor pînă la $2{,}2\cdot 10^5$ ani.

Izotopul $^{99}_{43}Tc$ se produce și la fisiunea $^{235}_{92}U$ într-un reactor normal, cu un randamnet de aproximativ 6%, putîndu-se obține într-o cantitate de mai multe grame pe zi. De fapt aceasta este principala sursă de metal. Separarea $^{99}_{43}Tc$ de ceilalți produși de fisiune este destul de anevoioasă, totuși se obține în cantități suficiente pentru a putea fi studiat chimic. Din soluții se precipită sulfura Tc_2S_7, care se reduce în curent de hidrogen și rezultă tehnețiu metalic.

Pentru obținerea *reniului* se pleacă, mai ales, de la reziduurile după separarea cuprului, care conțin în medie $5\cdot 10^{-3}$ % Re. Aceste reziduuri se oxidează energic și apoi se lesiază, Reniul trece în soluție sub formă de perrenați împreună cu sulfații de metale grele. Prin concentrarea soluției sulfații cristalizează și se îndepărtează, apoi prin adăugare de KCl se depune $KReO_4$. Perrenatul se dizolvă din nou prin adăugare de KOH, se separă sulfații metalelor grele antrenați și prin cristalizări repetate se obține $KReO_4$ pur.

Prin încălzirea $KReO_4$ în curent de hidrogen, rezultă reniu metalic ca o pulbere cenușie amestecată cu KOH. Prin spălare cu apă fierbinte se îndepărtează hidroxidul, iar reniul se încălzește din nou în hidrogen.

Dacă se reduce NH_4ReO_4 la 400 °C în hidrogen, se obține reniul metalic strălucitor, fără a mai fi nevoie de alte purificări. Tot așa de ușor se reduc cu hidrogen și Re_2S_7, $ReCl_3$ și ReO_2. Reniu extrapur se poate obține prin metoda van Arkel-DeBoer din ReI_2.

Unele constante fizice și proprietăți ale acestor metale sînt înscrise în tabela 70.

Manganul metalic pur este cenușiu, ca Fe, dar mult mai dur și mai casant decît fierul. Manganul nu este paramagnetic. Surprinzător este însă faptul că aliajul cu stibiu este paramagnetic, deși Sb este diamagnetic. Probabil că în aliajul Mn-Sb, manganul se găsește într-o varietate

Tabela 72

Proprietăți fizice ale metalelor Mn, Tc, Re

	Mn	Tc	Re
Masa atomică	54,938	99	186,2
Stări de oxidare (cele mai frecvente)	1−; 0; 1+....7+ (II, IV, VII)	0; 1+.....7+	1−; 0; 1+.....7+ (III, IV, VII)
Energie de ionizare (eV)			
M^+	7,43	7,28	7,87
M^{2+}	15,46	15,26	—
Electronegativitate	1,5	1,9	1,9
Potențial redox, E_0V			
M^{2+}/M	−1,05	—	—
MO_2/M	—	+0,27	+0,25
MO_4^-/M	+0,79	+0,47	+0,34
Raza ionică M^{2+}(Å)	0,80	—	—
Raza atomică (Å)	1,26	1,36	1,37
Densitate (g/cm³)	7,4	11,5	20,5
Volum atomic	7,4	8,6	8,8
p.t. °C	1260	2150	3170
p.f. °C	2030	—	5500
Rețea cristalină	s.	h.c.	h.c.
Răspîndire %	0,09	—	$1 \cdot 10^{-7}$
Izotopi stabili (%)	—	—	185(37,07); 187(62,93)

paramagnetică, care nu este stabilă în cazul manganului pur. Această formă ar corespunde α—Fe. În schimb, Mn^{2+} este în mod normal paramagnetic.

Manganul este stabil în aer dar poate să ardă foarte ușor. El se prezintă sub trei forme cristaline, una α — cubică, alta β — cubică și o formă tetragonală cu fețe centrate. Manganul se unește direct la rece sau la cald, cu halogenii, oxigenul, sulful, carbonul, azotul și alți metaloizi dînd combinațiile corespunzătoare. Manganul metalic se dizolvă ușor în acizi diluați cu degajare de hidrogen. În acid azotic conc. dezvoltă NO, iar în H_2SO_4 conc. dezvoltă SO_2. Valența manganului poate varia foarte mult. În treptele inferioare de valență prezintă caractere metalice și formează cationii Mn^{2+} și Mn^{3+} și paramagnetici. În treptele superioare de valență Mn^{6+} și Mn^{7+}, formează combinații covalente și manifestă caractere metaloidice.

Tehnețiu metalic este argintiu strălucitor. Se dizolvă în HNO_3 și H_2SO_4 conc. dar nu se dizolvă în HCl. În comportarea sa chimică tehnețiu se aseamănă mai mult cu reniu decît cu manganul. De exemplu: prin încălzirea Tc și Re în oxigen se formează heptoxizii Tc_2O_7 și Re_2O_7, în timp ce Mn_2O_7 nu se poate obține prin unirea directă a componenților.

Reniul metalic, în stare pură, are aspectul platinei, este ductil și se poate prelucra ușor mecanic. Reniu în stare compactă este destul de stabil în aer, chiar dacă este încălzit pînă la 1000°C. În schimb, pulberea de reniu se volatilizează la o slabă încălzire și în oxigen formează heptoxidul Re_2O_7. În aer umed se oxidează chiar la temperatura obișnuită și formează acid perrenic, $HReO_4$.

Practic, reniul nu este atacat de HF și HCl, dar se dizolvă repede în HNO_3 și mai încetul în H_2SO_4 cu formare de acid perrenic. În topitură alcalină oxidată formează perrenați. Se formează și renați, de exemplul $CaReO_4$ care este izomorf cu wolframatul respectiv, $CaWO_4$, după cum manganații sînt izomorfi cu cromații. Reniul nu se unește nici cu hidrogenul nici cu azotul dar cu B, C, S, P, As, Si formează o serie de combinații mai ales cu fosforul (Re_2P, ReP, ReP_2, ReP_3), ca și manganul.

20.5. UTILIZĂRILE Mn și Re

Aliajele de Fe-Mn se întrebuințează în cantități foarte mari pentru desoxidarea fierului, la fabricarea oțelurilor, deoarece Mn reduce oxizii de fier, iar oxidul de mangan format, dă cu silicea un silicat de mangan fuzibil și trece în zgură. Aliajul Fe-Mn servește și ca adaos special de aliere. Un oțel cu 0,5—1% Mn are o rezistență mecanică mărită. Un aliaj de 84% Cu + 12% Mn + 4% Ni, numit *manganin*, are o conductibilitate electrică foarte puțin influențată de temperatură. Din manganin se construiesc rezistențe de precizie.

Utilizarea reniului este mai restrînsă. Din el se fac aliaje pentru confecționarea peniților de stilouri, fiind mai dure și mai stabile la coroziune. Termocuple formate din fire de Pt și Pt-Re servesc pentru măsurarea temperaturilor înalte pînă la 1900°C. Reniu metalic și unele dintre sărurile sale simple se utilizează pentru cataliza reacțiilor de hidrogenare și dehidrogenare.

20.6. COMBINAȚIILE Mn, Tc și Re

Combinațiile în care manganul este bivalent sînt numeroase, foarte diferite și ușor de obținut prin acțiunea diferiților acizi asupra MnO sau $MnCO_3$. În general sînt de culoare roz deschis și în soluții apoase disociază ca ioni Mn^{2+}. În stare uscată sau în soluții apoase în prezență de exces de acizi sărurile de Mn(II) sînt stabile. Soluțiile apoase neutre ale sărurilor de Mn(II) prin păstrare, în timp capătă o culoare brună și pînă la urmă separă flocoane brune, datorită oxidării cu oxigenul din aerul dizolvat, a micilor cantități de $Mn(OH)_2$ rezultat prin hidroliză. Aceste flocoane brune sînt *mangandioxid hidrat* $MnO_2 \cdot xH_2O$. În soluții alcaline se formează direct $Mn(OH)_2$ care se oxidează apoi la oxidacvat (mangan oxidhidrat). Cu oxidanți puternici (ozon, peroxosulfat), sărurile de Mn (II) se oxidează la trepte superioare de valență, chiar în soluții ce conțin un acid tare, cum ar fi HNO_3.

Tendința de oxidare a sărurilor de Mn (II) este folosită pentru obținerea uleiurilor sicative.

Halogenurile, nitratul, sulfatul, acetatul ... Mn (II) sînt uşor solubile în apă. Sulfura, fosfatul, carbonatul etc. sînt greu solubile. Sărurile de Tc şi Re se comportă puţin diferit.

20.6.1. Halogenuri

În treapta de valenţă II, se cunosc toate halogenurile manganului, dar încă nici una dintre halogenurile de Tc (II) sau Re (II). În afară de MnO_3F nu se cunosc stări de oxidare mai înaltă decît 4^+ în cazul halogenurilor, S-au obţinut numai MnF_3 şi MnF_4. *Trifluorura de mangan* rezultă prin. reacţia:

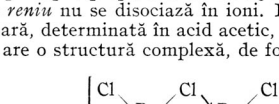
$$2MnI_2 + 3F_2 = 2MnF_3 + 2I_2$$

MnF_3 hidrolizează cu apa formîndu-se $MnO_2.xH_2O$ şi MnF_2 solubilă. Dacă MnF_3 se încălzeşte în fluor la 400°, rezultă MnF_4, albastră.

Prin încălzire în tub închis a Tc_2O_7 cu CCl_4 se formează $TcCl_4$, dar alte halogenuri la Tc, la trepte inferioare de valenţă nu se cunosc încă.

Încălzind Re metalic în Cl_2 se obţine $ReCl_5$ brun-neagră, dar prin combinarea directă a Re cu Br_2 la 300° dă numai $ReBr_3$ de culoare verde închis.

Prin descompunerea termică a $ReCl_5$ rezultă $ReCl_3$ de culoare violetă. Soluţiile apoase, proaspăt preparate, de $ReCl_3$ nu reacţionează cu $AgNO_3$, deci *triclorura de reniu* nu se disociază în ioni. Ea se poate extrage cu eter, iar masa moleculară, determinată în acid acetic, dă o formulă dublă Re_2Cl_6, care probabil că are o structură complexă, de forma:



Prin reducerea acidului perrenic, $HReO_4$, cu HBr sau HI se formează $ReBr_4$, respectiv ReI_4.

Dacă se încălzeşte Tc metalic în fluor, se obţin cristale galben-aurii de TcF_6, cu punct de topire 33°. Reniul se combină cu fluorul la presiune mică producînd cel mai înalt compus binar al fluorurilor metalice în această grupă, şi anume ReF_7, care este solidă de culoare galben-pal. La presiune atmosferică şi la 125° se obţine numai *hexafluorura* ReF_6 cu p. t. 19°. Hexafluorura hidrolizează şi atacă sticla:

$$3ReF_6 + 10H_2O = ReO_2 + 2HReO_4 + 18HF$$
$$2ReF_6 + SiO_2 = 2ReOF_4 + SiF_4$$

Hexafluorura de reniu este redusă cu H_2, SO_2 sau Re, Zn şi Al la ReF_4 cu p. t.124°,5C.

Halogenurile acestor elemente, la treapta înaltă de oxidare (V, VI, VII) dau o serie de *oxihalogenuri*, în special reniul. *Oxifluorura de mangan* se formează la acțiunea HF anhidru asupra $KMnO_4$, la temperatură joasă:

$$KMnO_4 + 2HF = MnO_3F + KF + H_2O$$

MnO_3F formează cristale verzi închi scare se topesc la $-38°$ și explodează la $0°$.

Fluorura de pertechnil, TcO_3F, solid de culoare galbenă, se topește și se obține prin acțiunea fluorului asupra TcO_2 la $150°$. În afara aerului și umezelei, de care trebuie ferit cu grijă, rezultă *oxifluorura* ReO_3F, care este mult mai stabilă ca MnO_3F.

Halogenurile Mn, Tc și Re dau diferite tipuri de *halogenocomplecși* (acidocomplecși) despre care vom vorbi mai departe.

20.6.2. Oxizi

Oxizii manganului sînt mai numeroși decît cei ai Tc și Re, prezentînd oxizi și în treapta de valență II și III, care nu se întîlnesc la Tc.

MnO de culoare gri-verde, cunoscut și natural sub numele de *manganosita*, se poate obține prin încălzirea $MnCO_3$ la $100°$ sau a oxizilor superiori în curent de H_2 sau de CO_2, sau prin descompunerea oxalatului de mangan la $300°$. Corespunzător *monoxidului* se cunoaște *hidroxidul* $Mn(OH)_2$ rezultat prin tratarea unei sări solubile de Mn(II) cu hidroxid alcalin. Prin oxidare $Mn(OH)_2$ dă $MnO \cdot OH$, reacție pe care se bazează determinarea oxigenului dizolvat în apă. Prin încălzirea MnO în aer la $250-300°$ se oxidează la Mn_2O_3, iar $Mn(OH)_2$ se oxidează la temperatura camerei.

Mn_2O_3 poate fi considerat ca un *piromanganit de mangan:*

$$Mn^{II}[Mn^{IV}O_3] \quad \text{sau} \quad O = Mn\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Mn,$$

dar este mai ales un *oxid bazic* ca și Fe_2O_3 sau Cr_2O_3.

Mn_3O_4, cunoscut ca *hausmanită naturală*, se poate obține din alți oxizi ai manganului încălziți în aer la $\sim 1000°$. Acest oxid are un caracter salin și este un *ortomanganatmanganos* $Mn^{II}_2[Mn^{IV}O_4]$, care cu acid azotic reacționează astfel:

$$Mn_2[MnO_4] + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$$

Acest oxid se poate obține și prin reducerea menajată a MnO_2 sau prin calcinarea cu atenție a piroluzitei:

$$2MnO_2 \xrightarrow{530°} Mn_2O_3 + {}^1/_2O_2$$

$$Mn_2O_3 \xrightarrow{940°} 2Mn_3O_4 + {}^1/_2O_2$$

$$Mn_3O_4 \xrightarrow{>1000°} 6MnO + O_2$$

Piroluzita naturală, MnO_2, este un produs foarte impur, şi conţine Fe_2O_3, CaO, H_2O şi oxizi inferiori de mangan. MnO_2 este un oxidant, utilizat pentru obţinerea clorului:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

Tetraclorura de mangan nu este stabilă şi se descopune în $MnCl_2$ şi Cl_2. MnO_2 oxidează şi substanţe organice:

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Piroluzita, ca mineral are structura rutilului. Piroluzita se întrebuinţează pentru fabricarea aliajului Fe-Mn sau a Mn metalic însăşi, pentru baterii uscate, pentru decolorarea sticlei, în picturi şi pentru fabricarea $MnSO_4$, care se foloseşte pentru tratarea terenurilor agricole.

Heptoxidul de mangan, Mn_2O_7 este cel mai puţin stabil dintre oxizii manganului şi se formează cînd se tratează pulbere de $KMnO_4$ cu H_2SO_4 conc. Adeseori această reacţie se face cu explozie. Mn_2O_7 este o soluţie verde întunecat. Cînd este răcit cu gheaţă se separă Mn_2O_7 ca un ulei care poate să cristalizeze la îngheţare în aer lichid. Mn_2O_7 este stabil la $-5°$, se descompune cu degajare de oxigen la 0° (în fază născîndă se formează ozon), iar la 10°C explodează formînd MnO_2.

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2 \text{ (sau } O_3 \text{ parţial)}$$

Cu apă rece Mn_2O_7 formează *acid permanganic* $HMnO_4$, care se poate concentra pînă la 20%, apoi se descompune.

Dintre oxizii tehneţiului cel mai stabil termic este TcO_2, de culoare neagră, care sublimează la aproximativ 1000°. *Dioxidul de tehneţiu* se formează cînd se calcinează ceilalţi oxizi ai lui (TcO_3 sau Tc_2O_7) sau prin încălzirea *pertehnetatului de amoniu*, NH_4TcO_4. Prin reducerea pertehnetatului se depune $TcO_2 \cdot 2H_2O$, care cu H_2O_2 se oxidează la TcO_4^-.

Dioxidul de reniu, ReO_2 brun, se obţine prin încălzirea Re_2O_7 împreună cu Re metalic, la 600°, sau prin reducerea soluţiei acide de $HReO_4$ cu Zn metalic. Termic, este mai puţin stabil decît TcO_2, deoarece la temperatură înaltă din ReO_2 rezultă R_2O_7 şi Re. Aceşti oxizi TcO_2 şi ReO_2 au aceeaşi structură de rutil deformată ca şi MnO_2.

În cazul reniului, prin acţiunea KOH asupra $ReCl_3$ se obţine Re_2O_3, ca un precipitat negru. Dacă soluţia alcalină se încălzeşte la fierbere, Re_2O_3 se disproporţionează, ceea ce s-ar putea reprezenta prin următoarea reacţie:

$$7\overset{3+}{Re}_2O_3 = 10\overset{2+}{Re}O + 2\overset{4+}{Re}O_2 + \overset{7+}{Re}_2O_7$$

Trioxidul de tehneţiu, TcO_3 violet, se formează probabil la încălzirea *oxobromurii de tehneţiu* TcO_3Br, dar este încă prea puţin studiat. Existenţa ReO_3 este însă bine stabilită, rezultînd prin reducerea Re_2O_7 cu Re la 300°C. De asemenea se obţine aproape cantitativ prin descompunerea termică a compusului de adiţie dintre Re_2O_7 şi dioxan adică din descompunerea

$Re_2O_7(C_4H_8O_2)_2$. Cînd ReO_3, roșu sau purpur se încălzește puternic în vid, se disporporționează:

$$3ReO_3 = Re_2O_7 + ReO_2$$

ReO_3 are o structură simplă la fel cu cea a CrO_3 și WO_3, și este considerată ca exemplu tipic de structură cristalină. ReO_3 nu este atacat de apă, HCl sau NaOH diluat.

Atît tehneții, cît și reniu, dau *heptoxizi* M_2O_7, cu aceeași structură cristalină. Prin încălzirea Tc metalic sau a altor oxizi la 200° în aer, se formează Tc_2O_7, solid de culoare galben-pal. Dacă se încălzește Re metalic în oxigen la 150°, rezultă Re_2O_7, solid, galben, cu p.t. 304°, sublimabil de la 220°. Cu CO sau SO_2, Re_2O_7 se reduce la oxizi inferiori. Reducerea cu hidrogen merge pînă la metal:

$$Re_2O_7 \xrightarrow[300°]{H_2} ReO_2 \xrightarrow[500°]{H_2} Re$$

Re_2O_7 ca și Tc_2O_7, sînt higroscopici și dau soluții care conțin *acizii* respectivi, *pertehnetic* și *perrenic*. Re_2O_7 se solvă ușor și în alcool, dar mai puțin în eter și cloroform.

20.6.3. Manganații, permanganații și compușii corespunzători ai tehneției și reniului

Prin încălzire MnO_2 cu KOH (Na_2CO_3) și un oxidant (KNO_3) sau numai cu aer, se obține o masă topită de culoare verde. Se formează astfel K_2MnO_4 care se poate extrage cu apă slab alcalinizată. Aici Mn are sarcina 6+. *Manganatul de potasiu* poate fi obținut și prin fierberea unei soluții alcalinizate de permanganat:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

Manganatul de bariu se formează încălzind la fierbere o soluție saturată de $Ba(OH)_2$, cu adăugare de $KMnO_4$ concentrat:

$$4Ba(OH)_2 + 4KMnO_4 = 4BaMnO_4 + 4KOH + 2H_2O + O_2$$

K_2MnO_4, în care Mn este hexavalent, hidrolizează cu apă sau cu acizi slabi, disproporționîndu-se:

$$\underset{\text{(verde)}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{(violet)}\\\text{solub.}}}{2KMnO_4} + \underset{\substack{\text{(brun)}\\\text{insolub.}}}{MnO_2} + 4KOH$$

sau:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

Încălzit la 500°, cristalele de K_2MnO_4 cedează oxigen, formîndu-se *manganit*, K_2MnO_3 brun. K_2MnO_4 este izomorf cu K_2SO_4, iar $Na_2MnO_4.10H_2O$ este izomorf cu $Na_2SO_4.10H_2O$.

Manganații conțin un electron neîmperechiat, așa cum se deduce prin măsurători magnetice. $BaMnO_4$ se întrebuințează ca pigment verde, netoxic.

Topind împreună ReO_2 cu NaOH în absența aerului, se formează *renit de sodiu*, Na_2ReO_3, solid, brun, în care reniul are sarcina 4^+. Acesta se oxidează în aer, întîi la *hiporenat*, $\overset{5+}{Na}ReO_3$, galben, apoi la *renat*, $Na_2\overset{6+}{Re}O_4$, verde; iar în ultimă fază formează *mezoperrenat*, $\overset{7+}{Na_3Re}O_5$, de culoare galben-roșie. Ionul ReO_3^{2-} este foarte ușor descompus cu apă.

Soluțiile sărurilor de Mn(II) tratate cu agenți oxidanți ($NaIO_4$, $K_2S_2O_8$, PbO_2 în soluții acidulate cu NHO_3) formează *permanganați* sau *acid permanganic*; de exemplu:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$KMnO_4$ de culoare violetă, cristalizează în sistemul rombic. Încălzit în aer, se descompune la 200 °C:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 .$$

Permanganatul de potasiu este un oxidant în soluții acide, neutre sau bazice:

Mediu acid:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E_0 = 1{,}51 \text{ V la pH} = 0$$

Mediu neutru (slab acid):

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O \qquad E_0 = 1{,}67 \text{ V la pH} \leqslant 7$$

Mediu alcalin:

$$\begin{cases} MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-} & E_0 = 0{,}61 \text{ V în soluție KOH} \\ MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^- & E_0 = 0{,}50 \text{ V în KOH n.} \end{cases}$$

$KMnO_4$ separă Cl_2 din HCl sau I_2 din HI.

Acidul permanganic, $HMnO_4$ este un acid tare, puternic disociat în soluție apoasă. Se poate obține numai în soluție apoasă prin reacția:

$$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HMnO_4.$$

Permanganații au un slab paramagnetism dependent de temperatură, deși Mn (VII) este fără electroni neîmperechiați, MnO_4^- fiind un ion tetracoordinat cu manganul în stare electronică d^0.

Ionul MnO_4^{n-} poate să prezinte diferite stări de oxidare, așa cum se deduce din cele arătate pînă acum:

$\overset{7+}{MnO_4^-}$	$\overset{6+}{MnO_4^{2-}}$	$\overset{5+}{MnO_4^{3-}}$	$\overset{4+}{MnO_4^{4-}}$ (MnO_2)
violet permanganat	verde manganat	albastru hipomanganat	brun manganit

Aceste diferite trepte de oxidare se pot observa, unele după altele, cînd se reduce $KMnO_4$ cu $NaBO_2.H_2O_2$. În timp foarte scurt (1—2 minute), culoarea inițial roșu-violetă trece în verde închis, apoi în albastru azuriu și la urmă devine galben-brună.

$KMnO_4$ se utilizează în *oxidimetrie* (permanganatometrie). El este un oxidant ieftin folosit în chimia organică preparativă. Se întrebuințează

de asemenea în industria textilelor ca decolorant pentru fibre textile (lînă, bumbac, mătase, etc.), la imprimarea stofelor, la decolorarea uleiurilor, sau ca desinfectant. Diferite soiuri de lemn baițuite cu $KMnO_4$, capătă culoarea lemnului de nuc. Permanganatul de potasiu, se mai întrebuințează și la spălarea gazelor, de exemplu purificarea CO_2 folosit la fabricarea apelor minerale.

Prin oxidarea compușilor de Tc cu acid azotic sau prin dizolvarea în apă a Tc_2O_7 se formează acidul *pertehnetic* $HTcO_4$ incolor. Prin evaporarea soluției se depun cristale roșii-închis de *acid anhidru*. Este un oxidant mai puternic decît acidul perrenic. Pertehnetații alcalini și de amoniu sînt incolori și mai puțin solubili decît permanganații, dar ceva mai solubili decît perrenații corespunzători.

Soluții de *acid perrenic*, $HReO_4$, se pot obține prin dizolvarea Re_2O_7 în apă, prin oxidarea Re_2S_7 sau a Re metalic cu HNO_4 sau încă prin oxidarea ReO_2, suspendat în apă, cu clor:

$$2RaO_2 + 3Cl_2 + H_2O = 2HReO_4 + 6HCl$$

Acidul $HReO_4$ *anhidru* nu a putut fi separat. Prin evaporare soluția devine verde-gălbuie și lasă un solid de aceeași culoare. Soluțiile conțin numai ionul ReO_4^-, dar mulți ioni metalici precipită *mesoperrenați* $M^{II}_3(ReO_5)_2$, care conțin ionul ReO_5^{3-}. În topitură cu KOH se formează K_2ReO_5, roșu. Acidul perrenic este un acid tare, monobazic, dizolvă Mg, Zn și Fe cu dezvoltare de hidrogen. Deși mult mai puțin oxidant decît $HMnO_4$, totuși oxidează HBr la Br_2.

Agenți reducători ca $SnCl_2$, $TiCl_3$, VCl_2, $CrCl_2$, reduc oxidul perrenic pînă la $ReCl_4$ și chiar $ReCl_3$ sau la un amestec de ReO_2 și Re metalic.

Perrenații metalelor alcaline sînt incolori și nu prea solubili, de exemplu $KReO_4$ se solvă numai 1,2 g/1000g apă la 25°; deci mai puțin solubil decît percloratul de potasiu (1,9/1000 g, 25°). Se cunosc mulți alți perrenați metalici.

20.6.4. **Combinații cu sulf**

Sulfură de mangan MnS, roză-roșie, rezultă prin acțiunea $(NH_4)_2S$ în mediu alcalin. Prin ședere sau prin încălzire în absența oxigenului se formează varietatea MnS verde, cristalizată cubic (ca NaCl), găsindu-se și în natură ca *alabandină*. *Disulfura naturală* MnS_2, numită *haurită* are structura piritei. La încălzire peste 300° cedează sulf, deci se poate reprezenta ca MnS.S.

Sulfurile tehneților, TcS_2 și Tc_2S_7 sînt izomorfe cu sulfurile respective ale reniului, ReS_2 și Re_2S_7. Toate aceste sulfuri sînt colorate roșu închis, sînt stabile în aer, nu se dizolvă nici în soluții acide nici în polisulfuri.

Sulfurile superioare se obțin prin barbotarea H_2S în soluții de $HTcO_4$, respectiv $HReO_4$, puternic acidulate cu HCl. *Disulfurile* se obțin direct din componenți, sau prin descompunerea termică a *heptasulfurilor* în vacum

ReS_2 se descompune la temperaturi mai ridicate decît 1100° în Re și S, fără a forma sulfuri inferioare.

20.6.5. Combinații complexe

La reniu, prin reducerea perrenaților cu metal alcalin, se formează combinații de tipul $M^{I}[Re(H_2O)_4]^{-}$, adică *tetraacvoreniură de litiu*, în care reniu are *sarcina 1*—. Re^{1-} se poate obține ca *reniuri alcaline*, de exemplu KRe, prin reducerea perrenaților respectivi, în soluție de acid percloric cu amalgam de zinc. Soluțiile acestor reniuri reacționează puternic ca reducătoare. Configurația electronică a Re^{1-} corespunde celei a ionului Au^{3+}.

Mn, Tc și Re cu *sarcină zero* se află în combinațiile carbonilice.

În stare de valență 1^+, Mn, Tc și Re găsesc în cianocomplecșii de tipul $M^{I}_{5}[\overset{II}{Mn}(CN)_6]$. *Cianomanganații de sodiu sau potasiu* se obțin prin reducerea soluțiilor alcaline ale $Na_4[\overset{II}{Mn}(CN)_6]$ de culoare ametist și a $K_4[\overset{II}{Mn}(CN)_6]$ de culoare violet închis cu pulbere de Al în afară de aer. Complecșii cu Mn^{1+} sînt incolori, iar soluțiile lor slab galbene sînt agenți reducători puternici. La fierbere pun în libertate hidrogen. Se oxidează în aer.

Prepararea compusului $K_5[\overset{I}{Tc}(CN)_6]$, verde-olive, se realizează prin reducerea pertehnetatului ($KTcO_4$) cu amalgam de potasiu în prezență de ioni de CN^-. Și în compuși carbonilici apar Mn, Tc și Re cu sarcină 1^+.

Starea 2^+ este obișnuită la Mn, dar mult mai rar la Tc și Re. Manganul din halogenuri MnX_2 este *acceptor* și, de exemplu $MnCl_2$ dă compuși de adiție cu 1, 2 sau $6NH_3$ sau 2Py. Complexul $[MnCl_2Py_2]$ este tetragonal planar și izomorf cu $[CoCl_2Py_2]$.

Configurația d^5 la aceste elemente nu este favorabilă pentru formarea complecșilor octaedrici cu spin jos, dar există în $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(OH)_4]^{2-}$, $[Mn(OH)_6]^{4-}$. Amminele care au spin înalt la Mn^{2+} sînt puțin stabile, dar există complecși octaedrici cu liganzi bidentați (en, $C_2O_4^{2-}$); apoi unii complecși tetraedrici de tipul $[MnX_4]^{2-}$ în care X = F, Cl, Br, I și cu cationi mari cum este $(CH_3)_4N^+$. Se cunosc de asemenea o serie de *fosfato* și *arseniato*-complecși de tipul $H_4[\overset{II}{Mn}(PO_4)_2]\cdot 3H_2O$ sau $H_4[\overset{II}{Mn}(AsO_4)_2]\cdot 3H_2O$ și alții.

La Tc(II) și Re(II) există compuși ca $[MCl_2(diars)_2]$, unde *diars* = diarsina.

Prin reducerea cu amalgam de sodiu a $HReO_4$ în prezența de NaCN se formează $Na_3[\overset{II}{Re}(CN)_5]$.

Starea de oxidare 3^+ este destul de rară la această subgrupă; totuși diferiți liganzi coboară potențialul redox Mn^{3+}/Mn suficient pentru ca Mn^{2+} să fie oxidat cu aer. Astfel $K_3[\overset{III}{Mn}(CN)_6]$ cu spin jos și $[Mn(acac)_3]$ cu spin înalt se obțin prin oxidare cu aer a compușilor de Mn (II) în prezența liganzilor respectivi.

Cu Mn (III) se cunosc și acidocomplecși de tipul $M_2^I[\overset{III}{Mn}Cl_5]$, $[\overset{III}{Mn}(SO_4)_2]^-$, $[\overset{III}{Mn}(PO_4)_2]^{3-}$, $[\overset{III}{Mn}(AsO_4)_3]^{3-}$, $[\overset{III}{Mn}(C_2O_4)_3]^{3-}$, etc.

Compuși complecși ai Tc (III) și Re (III), cum sînt $[MX_2(diars)_2]ClO_4$, în care X = halogen, au fost obținuți prin metode similare ca pentru $[MnCl_2(diars)_2]$, dar cu reducători mai slabi. În afară de aceștia, ionul $[ReCl_4]^-$ este foarte interesant, deoarece studiindu-se $Cs[ReCl_4]$ s-a dovedit că avem de fapt ionul $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ în care există un triunghi de atomi de Re, fiecare heptacoordinat cu atomi de clor (claster).

Starea de oxidare $4+$ nu este obișnuită la Mn, ca ion Mn^{4+}, dar există în unii *hexacloro-* sau *hexafluorocomplecși*: $M_2^I[\overset{IV}{Mn}X_6]$. La Tc (IV) în afară de acest fel de halogeno-complecși se mai adaugă și unii *cianocomplecși*. De exemplu, dacă se dizolvă $TcO_2 \cdot 2H_2O$ în cianuri alcaline se formează ionul $[\overset{IV}{Tc}(OH)_3(CN)_4]^{3-}$ care se poate izola ca sare de taliu, $Tl_3[Tc(OH)_3(CN)_4]$ de culoare brună închis. În soluția metanolică KCN reacționează cu $K_2[TcI_6]$ și formează $K_2[Tc(CN)_6]$, roșie-închis.

La Re (IV) s-au obținut halogenocomplecși de forma $M_2^I[ReX_6]$ în care X = F, Cl, Br, I și rezultă în diferite reacții. De exemplu: acțiunea HF anhidru asupra complexului $K_2[ReI_6]$ formează $K_2[ReF_6]$; sau

$$2ReCl_5 + 4KCl = 2K_2[ReCl_6] + Cl_2$$

$$6M^I[\overset{III}{Re}Cl_4] \xrightarrow{\text{încălzire}} 3M_2^I[ReCl_6] + Re + Re_2Cl_6$$

Măsurătorile susceptibilității magnetice duc la momente magnetice corespunzătoare la 3 electroni neîmperechiați, pentru complecșii $\overset{IV}{Mn}$, $\overset{IV}{Tc}$ și $\overset{IV}{Re}$, așa cum era de așteptat.

Stările de oxidare $5+$ și $6+$ sînt reprezentate prin unii *oxo-halogeno-complecși*, $M_2^I[\overset{V}{Re}OCl_5]$ sau $M[\overset{VI}{Re}OCl_6]$, iar $[TcCl_4(diars)_2]ClO_4$ este primul exemplu de complex în care Tc este octacoordinat.

Un complex interesant de la Re (VI) este compusul *tris* (*cis-* 1,2-*difenile-tena*-1, 2-*ditiolato*) Reniu (VI): $\left[Re\left(\begin{matrix}S-C-C_6H_5\\ \|\\ S-C-C_6H_5\end{matrix}\right)_3\right]$.

Acesta era primul exemplu al unui complex prismatic trigonal (nu octaedric!) la care grupările fenilice sînt răsucite în afara planului format de $-S-C=C-S-$. Acest aranjament al atomilor de sulf în jurul atomului metalic există în cristalele de MoS_2 și WS_2, dar la complecși această configurație este extrem de rară, deoarece în mod obișnuit coordinația 6 are o simetrie octaedrică sau puțin deformată.

Alți complecși foarte interesanți și cu structură aparte, sînt *nonahidrogenații* de Re și Tc. Studiul a plecat de la faptul, că atunci cînd se reduce o soluție de $KReO_4$ cu potasiu metalic în soluție de hidrat de etilendiamină, se formează un solid de culoare brun-închis, cu o susceptibilitate paramagnetică prea slabă pentru a putea considera existența unui electron neîmperecheat. La început s-a crezut că este vorba de o reniură, KRe, dar prin spectre IR și MNR s-a dedus că există legături metal-hidrogen. Ulterior, prin difracția cu raze X, s-au identificat pozițiile atomilor de Re și K și apoi, independent atomii de hidrogen, cu ajutorul diferacției neutronice, Compoziția produsului este K_2ReH_9, *nonahidrurorenat* (VII) de *dipotasiu*, iar structura este redată în figura 94. Dacă hidrogenul este considerat a fi coordinat cu H^- și dacă fiecare ion de hidrură donează cei doi electroni sferei de coordinație a metalului, atunci reniu are sarcina formală 7^+. Tot așa și pentru K_2TcH_9.

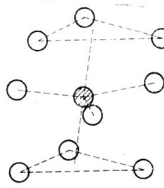


Fig. 94. Structura ionului ReH^{-2} din K_2ReH_9.

20.6.6. Compuși organometalici și π-complecși

Prin metodele menționate la acest fel de compuși se obțin și pentru elementele Mn, Tc și Re unii derivați organometalici, care sînt de fapt *π-complecși*. Dacă se tratează halogenurile de mangan, MnX_2, cu ciclopentadienil sodiu, rezultă $(C_5H_5)_2Mn$, cristale brune-chilimbarii, sensibile la aer, cu p.t. 173°. După spectrul IR s-a dedus că acest compus este mai ionic decît alți ciclopentadienili ai metalelor de tranziție, datorită faptului că Mn^{2+} are configurația d^5, mai stabilă.

La presiune înaltă, $(C_5H_5)_2Mn$ reacționează cu CO și dă compusul $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, de culoare galben-pal, diamagnetic, în care inelul ciclopentadienilic contribuie la legături cu 6 electroni, corespunzător numărului atomic efectiv. Acest compus sufere substituții tipic aromatice în inel. Reacționează cu difenilacetilena și dă compusul $[(\pi-C_5H_5)Mn(CO)_2\ (C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5]$ în care metalul se leagă și la electronii π ai triplei legături $-C \equiv C-$, ocupînd poziția rămasă vacantă prin îndepărtarea grupei CO.

Reacționînd $ReCl_5$ și C_5H_5Na dizolvați în tetrahidrofuran, se formează hidrura $(C_5H_5)_2ReH$, singurul compus organo-reniu, cunoscut pînă acum. Atomul de hidrogen aici este *hidric* și nu protonic, H fiind legat direct de metal. Compusul este bazic, diamagnetic și adiționează acid clorhidric:

$$(C_5H_5)_2ReH + HCl = (C_5H_5)_2ReH_2Cl$$

Există de asemenea compusul $[MnH(CO)_5]$. Ca și compusul de reniu se obține și $(C_5H_5)_2Tc$, din C_5H_5Na și $TcCl_4$ în tetrahidrofuran cînd se reduce cu $Na[BH_4]$. Compusul cu Tc nu conține legătura M—H.

Capitolul 21

METALE DIN GRUPA A VIII-A A SISTEMULUI PERIODIC

21.1. GENERALITĂȚI

Această grupă este formată din nouă elemente. Primele trei elemente ale grupei a VIII-a, fierul, cobaltul și nichelul prezintă o asemănare foarte accentuată între ele constituind astfel *familia fierului*. În mod asemănător, celelalte șase elemente din grupă (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), care se găsesc și în natură împreună, prezintă numeroase proprietăți comune, constituie *familia metalelor platinice*. De aceea descrierea acestor elemente se va face începînd cu familia fierului și apoi cu familia platinei. Structura electronică a acestor elemente este redată în tabela 73.

Considerate pe verticală, primele elemente din grupa a VIII-a (Fe, Ru) cuprind opt, cele de al doilea (Co, Rh) nouă, iar cele din urmă (Ni, Pd) zece electroni deci mai mult decît gazele rare care le preced Ar, respectiv Kr. Deci, în mod logic, ar trebui ca această grupă, să se dividă vertical în trei grupe: VIII, IX și X.

Este tot așa de bine justificată și studierea, acestor elemente pe cele 3 triade orizontale, deoarece numărul electronilor lor periferici (8, 9 și 10), nu condiționează în mod esențial comportarea lor. Pe de altă parte, repartizarea acestor electroni nu este uniformă în interiorul triadelor considerate vertical. Analogiile pe care le prezintă elementele din grupa a VIII-a se încadrează foarte bine în perioadele 4, 5 și 6 corespunzătoare triadelor respective.

Înainte de toate, elementele din grupa a VIII-*a* a sistemului periodic sînt elemente metalice tranziționale, putînd să mobilizeze de la opt la zece electroni luați de pe substraturile $(n-1)d$ și ns. În consecință, aceste elemente în mod teoretic, ar trebui să poată manifesta toate treptele de valență între unul și 8, 9 sau 10. Dar valența lor nu depășește niciodată opt, și aceasta apare numai în mod excepțional la ruteniu și osmiu. Valența elementelor din cele două grupe verticale din urmă este foarte rar superioară lui patru.

Elementele din grupa a VIII-*A* a sistemului periodic prezintă următoarele asemănări și deosebiri:

1. Electrovalența catonilor foarte rar depășește 4^+;

Tabela 73

Structura electronică a elementelor din grupa a VIII-a

	Triada I-a, perioada a 4—a				
	K	L	M	N	Caracteristic
$_{26}$Fe	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^6$	$4s^2$	$[Ar]3d^64s^2$
$_{27}$Co	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^7$	$4s^2$	$[Ar]3d^74s^2$
$_{28}$Ni	$1s^2$	$2s^2p^6$	$4s^2p^6d^8$	$4s^2$	$[Ar]3d^84s^2$
					$(n-1)d^{6(7,8)}ns^2$

Triada II-a, perioada a 6—a

	K	L	M	N	O	Caracteristic
$_{44}$Ru	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^7$	$5s^1$	$[Kr]4d^75s^1$
$_{45}$Rh	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6s^{10}$	$4s^2p^6d^8$	$5s^1$	$[Kr]4s^85s^1$
$_{46}$Pd	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^0$	$[Kr]4d^{10}5s^0$
						$(n-1)d^{7,8,10}ns^{1(0)}$

Triade III-a, perioada a 6—a

	K	L	M	N	O	P	Caracteristic
$_{76}$Os	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^6$	$6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$
$_{77}$Ir	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^7$	$6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
$_{78}$Pt	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^9$	$6s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
							$(n-2)f^{14}(n-1)d^{6(7,9)}ns^{2((1)}$

2. Formarea legăturilor covalente normale apare tocmai la elementele care prezintă numai în mod excepţional combinaţii covalente (OsF_8, RuO_4 şi OsO_4).

3. Aceste elemente formează numeroase combinaţii complexe, atomii lor acţionînd ca acceptori.

Cel mai frecvent număr de coordinaţie pentru aceste elemente este şase sau patru; numai în mod excepţional numărul de coordinare se ridică la şapte sau şi mai rar la opt.

Mecanismul formării acestor combinaţii nu urmează regula octetului de valenţă. Trebuie remarcat însă, că aceste elemente formează complecşi aproape perfecţi, respectînd în majoritatea cazurilor regula lui S i d w i c k, a numărului atomic efectiv (N.A.E.).

În complecșii lor, Fe, Co, și Ni completează un NAE egal cu numărul atomic al $_{36}Kr$; Ru, Rh și Pd un NAE egal cu numărul atomic al $_{54}Xe$, iar Os, Ir și Pt aparțin în același fel la $_{86}Rn$.

Cînd ne deplasăm orizontal sau vertical în interiorul grupei a VIII-*a*, proprietățile generale ale acestor elemente se modifică progresiv. Astfel de variații se observă la volumul atomic, razele atomice, punctele de topire s.a.

	Volum atomic			*Razele atomice* Å			*Punctele de topire* °C		
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
	7,10	> 6,67	> 6,59	1,24	< 1,26	> 1,24	1528	> 1490	> 1452
crește	Ru	Rh	Pd	Ru	Rh	Pd	Ru	Rh	Pd
	8,27	< 8,29	< 8,87	1,32	< 1,34	< 1,37	2400	> 1966	> 1555
	Os	Ir	Pt	Os	Ir	Pt	Os	Ir	Pt
↓	8,38	< 8,35	< 9,10	1,33	< 1,35	< 1,38	2700	> 2454	> 1774
	crește			crește			scade		

În afară de cîteva excepții, în a doua și a treia grupă verticală nu se întîlnesc valențe superioare de patru. Pe de altă parte, ionii trivalenți sînt din ce în ce mai puțin stabili, în timp ce ionii bivalenți cresc în stabilitate de la Fe^{2+} la Ni^{2+}.

Cînd numărul atomic crește în coloană, stabilitatea treptelor de valențe inferioare se micșorează, iar caracterul metalic se atenuează. Elementele devin din ce în ce mai electropozitive și arată o tendință crescîndă de a forma complecși. Această tendință este în raport cu faptul că volumul atomic, care este în realitate mic pentru toate elementele din grupă, nu crește sensibil cînd numărul atomic crește.

Elementele subgrupei metalelor platinice sînt mai asemănătoare între ele — două cîte două pe coloană, formînd *diade* — depărtîndu-se de elementele corespunzătoare triadei fierului, care sînt mai asemănătoare între ele pe orizontală de-a lungul perioadei.

A. SUBGRUPA FIERULUI

21.2. ISTORIC

La început, oamenii au cunoscut numai *fierul* din meteorite și de aceea îl numeau „picurat din cer". Din fierul meteoritic ei făceau obiecte de podoabă (inele, brățări, etc.). După ce utilizarea bronzului era destul de răspîndită, încetul cu încetul, oamenii au învățat să prelucreze minereurile de fier în topitoriile primitive. Minereul de fier amestecat cu un exces mare de cărbune de lemn, era așezat în gropi puțin adînci și încălzit cu foc întreținut prin suflarea aerului

cu ajutorul foalelor de mină sau de picior. Se obțineau astfel bulgări de fier moale, care erau sudați apoi prin batere puternică cu ciocane. În evul mediu, aceste vetre puțin adînci au fost înlocuite treptat cu mici cuptoare din care s-au dezvoltat furnalele înalte de azi. S-a perfecționat și modul de suflare a aerului cald, prin recuperarea căldurii, obținîndu-se temperaturi din ce în ce mai ridicate în cuptor. Cărbunele de lemn s-a înlocuit cu cărbuni de pămînt, apoi cu cocs, obținîndu-se astfel fontă care nu se poate forja. Cu timpul s-a izbutit să se obțină oțelul, cu duritate și flexibilitate dorită.

În a doua jumătate a secolului trecut, s-au imaginat și construit convertizoarele (B e s s e m e r 1855; T h o m s 1878) și cuptoarele Simens-Martin, 1865. Mult mai recent s-au introdus și cuptoarele electrice. Astăzi se construiesc cuptoare înalte de mare capacitate, 2500—3000 m³. La noi în țară cele mai mari cuptoare construite în prezent la Galați, au o capacitate de 1700 m³, și tot în Galați s-au introdus pentru prima dată convertizoare. La Reșița, Hunedoara, Călan, cuptoarele înalte sînt de circa 1000 m³. De asemenea la Hunedoara, Reșița, Cîmpia Turzii, Oțelul Roșu, funcționează cuptoare electrice pentru obținerea oțelului, după cum la Reșița și Hunedoara sînt în funcțiune cuptoare mari Simens-Martin.

Cobaltul. În limbajul minerilor, Cobold sau Cobalt erau numite minereurile care, cu tot aspectul lor metalic, nu se puteau prelucra ca metalele și concluzia minerilor era că spiriduși subterani (numiți Cobold) își băteau joc de ei. Mai tîrziu numele de Cobalt s-a restrîns, dîndu-se numai acelor minerale greu de prelucrat dar cu care se putea colora sticla în albastru.

Numai în anul 1735, Brandt din Suedia a obținut elementul metalic din *Smaltină* ($CoAs_2$), căruia i s-a dat numele de *cobalt*.

Nichelul a fost descoperit de către C r o n s t a d t în 1751, în Suedia. Numele elementului vine de la faptul că a fost obținut dintr-un minereu, numit *„Kupfernickel"* (NiAs, azi numit nickelină). În limbajul minerilor, „nickel" era o injurie la adresa mineralului, care după aspect era considerat că ar conține cupru, dar, cu toată munca depusă, din el nu se putea obține cupru.

21.3. STAREA NATURALĂ

Fierul se găsește în stare nativă în meteoriți, aliat mai ales cu nichelul. În scoarța pămîntului se găsește numai sub formă de combinații. Așa sînt: *hematita* Fe_2O_3, roșie; *limonita* $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ sau $FeO \cdot OH$ galben-brună; *magnetita* Fe_3O_4, neagră; *siderosa* sau *siderita* $FeCO_3$ galben-brună; *pirita* FeS_2, neagră cu strălucire galbene. Minereuri de fier se găsesc în toate țările lumii. În Republica Socialistă România există zăcăminte de fier în județul Hunedoara, în Banat, în Munții Apuseni, în județul Suceava, și Dobrogea ș.a.

Cobaltul se găsește mai ales sub forma de *smaltină* $CoAs_2$, *cobaltină* CoAsS, *asloban*, un amestec de oxizi conținînd și cobalt și alte minerale. Cele mai mari zăcăminte se află la Ontario din Canada, apoi în Zair(Katanga), în Noua Caledonie, în Scandinavia, în Europa Centrală. În țara noastră s-a semnalat apariția unor mineralizații cobaltifere.

Nichelul. Mineralele de nichel cele mai des întîlnite sînt *nichelina* NiAs, *chloantina* $NiAs_2$, *gersdorfita* NiAsS, *milerita* NiS ș.a. apoi *garnieritele* care sînt silicați de Mg și Ni cu compoziție variabilă, fiind roci degradate. Canada este producătoarea principală de nichel. Se găsește și în alte părți ale lunii, cum ar fi Europa de Nord (Suedia, Norvegia, Finlanda, URSS) etc. La noi în țară sînt cunoscute unele mineralizații nichelifere și serpentine nichelifere.

21.4. SEPARAREA ŞI PROPRIETĂŢILE METALELOR Fe, Co, Ni

Mineralele de fier, apte de a fi prelucrate direct sînt numai oxizii de fier. *Siderita* trebuie calcinată pentru a fi descompusă, iar *pirita* trebuie prăjită în aer pentru a arde sulful la SO_2 folosit în fabricile de acid sulfuric. Pirita prăjită se aglomerează şi se introduce în furnale.

În cele ce urmează nu vom stărui asupra metalurgiei fierului care este un subiect foarte vast, ci vom menţiona doar reacţiile chimice de reducere a oxizilor de fier ce pot avea loc în furnalul înalt.

Foarte schematic, reducerea oxizilor de fier, amestecaţi cu cărbune şi fondanţi, s-ar petrece astfel:

$$\underset{\text{minereu}}{Fe_2O_3,\ Fe_3O_4,\ FeCO_3,\ SiO_2} \xrightarrow[\text{în aer}]{\text{încălzire}} Fe_2O_3 + SiO_2 \xrightarrow[\text{încălzire}]{CaCO_3+CO} \underset{\substack{\text{fontă + zgură}\\ \text{(silicat de calciu).}}}{\{Fe+(C,P,S,Si)\}}$$

Din fontă prin oxidare se obţine fierul moale, prin recarburarea căruia rezultă oţelul.

Reducerea oxizilor de fier în furnalele înalte nu se face cu cărbune direct, ci cu CO.

Reducerea se face în etape, care pot fi reprezentate după cum urmează:

$$\begin{aligned}
3Fe_2O_3 + CO &= 2Fe_3O_4 + CO_2 + 8{,}4\ \text{Kcal}\\
Fe_3O_4 + CO &\rightleftarrows 3FeO + CO_2 + Q\ \text{Kcal}\\
FeO + CO &\rightleftarrows Fe + CO_2 + Q'\text{Kcal}\\
Fe_3O_4 + 4CO &\rightleftarrows 3Fe + 4CO_2 + 4{,}3\ \text{Kcal}\\
Fe_2O_3 + 3CO &\rightleftarrows 2Fe + 3CO_2 + 5{,}7\ \text{Kcal}\\
FeO + C &= Fe + Co - 34{,}5\ \text{Kcal}
\end{aligned}$$

O parte din monoxidul de carbon se descompune în contact cu fierul poros rezultat:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 + 38{,}6\ \text{Kcal}.$$

stabilindu-se un echilibru la temperaturi înalte, favorabil monoxidului. Această reacţie este esenţială deoarece regenerează CO consumat în reacţiile de reducere ai oxizilor de fier, proces ce se succede indefinit. Gazele provenind din arderea cărbunilor şi care ajung în contact cu oxizii de fier, conţin un exces de CO_2, dar venind în contact cu cărbunele incandescent se formează monoxidul CO. Aceste procese se reproduc continuu şi totul apare formal ca un transport de oxigen de la oxidul de fier la cărbune, şi oxidul de fier redus la metal se topeşte sub formă de fontă.

Fonta brută conţine 2—5% C, 0,5—3% Si, 0,5—6% Mn, 0,0—2% P şi 0,01—0,05% S. Cele mai dăunătoare sînt fosforul şi sulful. Aceste elemente, chiar în cantităţi mici, fac oţelul casant şi nu se poate prelucra mecanic. Fonta se topeşte fără a se muia mai înainte şi este casantă la rece, neforjabilă.

Se disting două feluri de fontă: *fontă cenușie*, care rezultă prin răcire înceată a fontei topite, cînd carbonul dizolvat se separă ca grafit. Aceasta se topește la ~1200°C și este folosită pentru turnătorie, deoarece în stare topită umple bine toate golurile formei.

Prin răcirea rapidă a fontei brute, carbonul rămîne sub formă de *cementită* (Fe_3C), neavînd timp suficient să se desfacă și să se transforme în grafit. Această fontă se numește *fontă albă* sau *fontă pentru afinare*, are punctul de topire ~ 1100°C și servește mai ales ca materie primă pentru fabricarea oțelurilor.

De obicei fonta cenușie conține mai mult Si, iar fonta albă mai mult Mn. Transformarea în grafit a C din carbură, nu depinde numai de modul de răcire, ci și de conținutul în Si și Mn al fontei. Fierul cu Si mai mult decît Mn separă grafit (fonta cenușie). Fierul cu Mn mai mult decît Si, separă cementita (fonta albă).

Prin afinare, din fontă se obține *fierul moale* care conține 0,05—0,5% C, numit și fier forjabil. Acesta este ductibil și moale, se poate lucra cu ciocanul și se sudează bine. Duritatea, elasticitatea și rezistența la rupere prin tracțiune cresc, pe măsură ce crește conținutul în carbon, obținîndu-se *oțelurile obișnuite* (oțel carbon) cu 0,5—1,5% C, maximum 1,7% C. Oțelul cu conținut de 0,5—1,5% C este mai greu forjabil decît fierul moale, este mai dur și mai elastic.

Important din punct de vedere practic a fost studierea mai de aproape a echilibrelor metastabile dintre fier și cementită, reprezentate printr-o diagramă (fig. 95), asupra căreia nu vom stărui. Se disting soluții solide, amestecuri eutectice și fier curat în diferite forme structurale cristaline. Diferitele faze separate (cementită, austenită, ferită, perlită, martensită) diferă între ele prin conținutul în carbon și a diferitelor modificații cristaline ale fierului (formele α, β, γ, δ), care dau oțelului în faza respectivă diferite proporietăți (duritate, fragilitate, elasticitate, etc.).

Printr-un tratament termic potrivit (călire, revenire, recoacere ș. a.) se modifică proprietățile mecanice după scopurile urmărite. În acest sens, oțelul încălzit la roșu (peste 906°C) răcit brusc prin cufundare în apă, devine mai dur, mai rezistent la rupere prin tracțiune dar mai casant. Răcirea se poate face în ulei sau în aer, urmărind o călire mai blîndă. În general, oțelul călit se supune unei reveniri, o reîncălzire de scurtă durată la o temperatură relativ joasă (250—300°C), sau alt tratament termic, pentru a îndepărta fragilitatea oțelului fără a se micșora duritatea sau elasticitatea lui.

Oțelurile bogate în carbon (~ 1,4% C) sînt deosebit de dure și servesc la fabricarea sculelor speciale pentru tăierea metalelor. Se fabrică și oțeluri aliate cu procente mai mari sau mai mici de Si și Mn sau alte metale (V, Cr, Ni, W, Mo, Co) cum sînt oțelurile foarte dure și oțeluri inoxidabile.

Fierul chimic pur se obține prin reducere cu hidrogen a oxidului pur obținut prin calcinarea oxalatului, carbonatului sau azotatului de fier, la rîndul lor în stare pură. De asemenea rezultă fier pur prin reducere catodică a soluțiilor sărurilor sale și prin descompunere termică a carbonilului de fier.

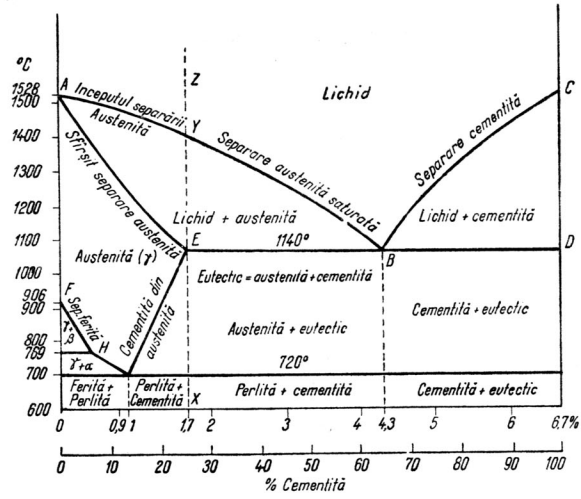


Fig. 95. Diagrama de echilibru al aliajelor de fier şi carbon.

Fierul chimic pur are culoare albă ca argintul, cu duritatea mică (4,5) şi greutate specifică 7,86. Se topeşte la 1528°C (tabela 74). După temperatura la care se află, fierul prezintă două forme cristaline diferite. La temperatura obişnuită şi la peste 1401°C are o reţea cubică centrată intern (c.c) între 906° şi 1401°C, o reţea cubică compactă cu feţe centrate (c.f.c.). După alţi mulţi autori, fierul poate exista în patru forme cristaline între anumite limite de temperatură, astfel:

Forma α — (c.c.) — stabilă pînă la 768°C;
Forma β — (c.c.) — stabilă de la 768 la 906°C;
Forma γ — c.f.c. — stabilă de la 906 la 1401°C;
Forma δ — c.c. — stabilă de la 1401 pînă la 1528°C.

Între aceleaşi forme cristaline α, β şi δ, diferenţa constă în mărimea diferită a laturei cubului, unitatea reţelei cristaline ş. a. Pînă la *punctul Curie* (768°C), fierul α este feromagnetic. Modificaţiile β, γ şi δ sînt paramagnetice. Conductibilitatea electrică a fierului este aproximativ 19% din cea a argintului, deci, relativ, este un bun conductor.

Prin încălzire în aer, pînă la incandescenţă, se formează magnetită, Fe_3O_4. Sub formă de pulbere fină, preparat prin reducerea Fe_2O_3 cu hidrogen,

Tabela 74

Proprietățile fizice ale Fe, Co, Ni,

	Fe	Co	Ni
Masa atomică	55,847	58,933	58,71
Stări de oxidare	−2, −1, 0 +1.....+6	−1, 0 +1.....+4	−1, 0 +1.....+4
Electronegativitate	1,8	1,8	1,8
Energie de ionizare (eV)			
M^+	7,90	7,86	7,63
M^{2+}	16,16	17,3	18,2
Potențial redox, E_0(V)			
M^{2+}/M^+	−0,44	−0,28	−0,25
M^{3+}/Mn^{2+}	+0,77	+1,87	—
Baza ionică (A)			
M^{2+}	0,76	0,78	0,78
M^{3+}	0,67	0,65	—
Raza atomică (Å)	1,26	1,26	1,25
Densitate (g/cm³)	7,9	8,7	8,9
Volum atomic	7,1	6,7	6,6
p.t. °C	1528(1535)	1480	1455
p.f. °C	2735	3100	2840
Rețea cristalină	α−Fe(c.c.); γ−Fe(c.f.c.)	β−Fe(c.c.); δ−Fe(c.c.)	α−Co(h.c.) β−Co(c.f.c.)	α−Ni(h.c.) β−Ni(c.f.c.)
Răspîndire %	4,70	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

fierul este *piroforic*. În aer umed fierul ruginește, iar cu acizi concentrați devine pasiv. La temperatură ridicată, fierul reacționează cu vaporii de apă:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

Datorită potențialului său de oxidare, situat mult înaintea hidrogenului, fierul se dizolvă ușor în acizi diluați cu degajare de hidrogen și formînd săruri de Fe (II).

La cald, fierul acționează energic cu clorul și sulful, dînd $FeCl_3$, respectiv FeS. La fel se combină cu P și Si dînd combinații care au caracter de aliaj: Fe_3P, Fe_2P, Fe_3Si, FeSi, $FeSi_2$. Deosebită importanță tehnică are formarea carburii Fe_3C (cementita).

Fierul nu se combină direct cu azotul, dar încălzind Fe într-o atmosferă de NH_3, se formează la suprafața metalului o combinație extrem de dură. Procesul se numește nitrurare.

Utilizările fierului sînt multiple.

Cobaltul constituie un produs secundar de la prelucrarea mineurilor cu As, Ni și Cu. Prin prăjirea în aer a *smaltinei* ($CoAs_2$) se formează oxid de cobalt și *oxizii* metalelor însoțitoare. Se dizolvă oxizii în HCl. În soluție acidă se precipită sulfurile metalelor însoțitoare cu H_2S, sulfurile de Ni și Co fiind ușor solubile în soluții acide. Se separă apoi Co de Ni prin tratare cu NH_4OH

şi Cl_2. Ionii de Co^{2+} se oxidează şi se precipită ca $Co_2O_3 \cdot xH_2O$. Oxidul de cobalt se separă şi se complexează, fie sub formă de *cobaltiamminâ*, fie sub formă de *cobaltinitrit*. $Na_3[(Co(NO_2)_6)]$, deci sub formă de complecşi pe care nu-i dă nichelul, sau cei de nichel sînt nestabili. Se poate obţine cobalt şi după următoarea schemă:

$$\left.\begin{matrix}CoAsS\\FeS\end{matrix}\right\} \xrightarrow[NaNO_2 + Na_2CO_3]{\text{încălzire în aer}} \left\{\begin{matrix}CoS+FeS\\Fe_2O_3\\Na_3AsO_4\end{matrix}\right. \xrightarrow[+\ SiO_2]{\text{încălzire în aer}} \rightarrow Co_3O_4 + \text{zgură } (Fe_2O_3,\ SiO_2,\ Na_3AsO_4)$$

Oxidul de cobalt, Co_3O_4 se reduce aluminotermic. Se poate obţine Co prin reducerea *cloropentamminei* cu hidrogen la cald:

$$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2 + {}^3/_2H_2 = Co + 3NH_4Cl + 2NH_3$$

Cobaltul este un metal cenuşiu, lucios, care în proprietăţile sale se aseamănă mult cu fierul. Este feromagnetic, dar la temperatură înaltă trece reversibil într-o modificaţie, paramagnetică. Cobaltul se dizolvă mult mai uşor decît Fe şi Ni în acizi minerali diluaţi. La temperatură ridicată este atacat de vapori de apă şi de oxigen, dar nu este atacat de hidrogen şi azot. Cobaltul metalic se întrebuinţează pentru obţinerea aliajelor rezistente la coroziune şi în aliajele pentru magneţi permanenţi.

Nichelul se obţine din *minereurile sulfurice*, NiS + FeS, prin *oxidare* în prezenţă de SiO_2 care favorizează trecerea Fe în zgură, ca silicat. *Oxidul de nichel* este redus cu *gaz de apă* ($CO + H_2$) la 350°. Nichelul brut se transformă în $Ni(CO)_4$, care se descompune la 200° şi CO se recirculă.

$$\left.\begin{matrix}NiS\\FeS\end{matrix}\right\} \xrightarrow[+\ SiO_2]{\text{încălzit în aer}} NiO + NiS \xrightarrow[\text{reducere}]{\text{gaz de apă}} Ni + \underbrace{Fe_2O_3 + SiO_2}_{\text{zgură}}$$

$$\text{Ni brut} \xrightarrow[60°;\ \text{presiune}]{CO} Ni(CO)_4 \xrightarrow{200°C} Ni$$

Nichelul este un metal de culoare albă-cenuşie cu strălucirea argintului, destul de moale (duritate 3,8 Mohs), rezistent dar ductil. Este feromagnetic ca şi Co, dar mai slab decît Fe. Conductibilitatea electrică aproximativ 14% din cea a argintului. Este mai rezistent la coroziune decît Fe, faţă de apă, aer şi acizi diluaţi. Nichelul devine pasiv faţă de NHO_3 concentrat.

La temperaturi ridicate reacţionează energic cu halogenii şi sulful. Cu Al formează *combinaţii intermetalice*, la temperaturi în jur de 1000°C (NiAl, $NiAl_2$, $NiAl_3$) şi diferite *soluţii solide* cu Fe, Co, Cu, Cr.

Oţelul invar ce conţine 36% Ni, are un coeficient de dilatare aproape nul. *Aliaj* Ni-Cu cu 40—45% Cu, numit *constantan*, are o rezistenţă electrică practic independentă de temperatură. *Argentan* sau *alpaca* sînt aliaje ce conţin

10—20% Ni, 40—70% Cu și 5—40% Zn și se folosesc pentru fabricarea obiectelor de uz casnic.

Din nichel metalic sau din aliaje cu nichel se fabrică creuzete, aparate chimice, monezi, sîrme pentru bobinarea cuptoarelor cu rezistență electrică, vase de bucătărie, etc.

Nichel metalic fin divizat, preparat prin reducerea NiO cu hidrogen la temperaturi, relativ joase, este un bun catalizator de hidrogenare și deshidrogenare, după temperatura la care are loc reacția.

Nichel Raney este un catalizator deosebit de activ și se obține prin tratarea compusului NiAl cu o soluție de NaOH. Aluminiul se dizolvă și Ni rămîne ca o pulbere fină, neagră, piroforică.

În combinațiile Fe, Co și Ni, gradul de oxidare poate varia de la -2, -1, 0, $+1 \ldots +6$ pentru Fe și de la -1, 0, $+1 \ldots 4$ pentru Co și Ni. Cele mai frecvente trepte de valență însă sînt II și III, iar la Fe și VI; treptele de valență inferioare lui $+2$ (mai rar superioare lui $+3$) se întîlnesc mai ales sau numai în combinațiile complexe, foarte numeroase, ale acestor elemente.

21. 5. COMBINAȚIILE Fe, Co, Ni

21.5.1. Halogenurile

Toate aceste metale formează *dihalogenuri*, MX_2, cu toți halogenii, prin metodele generale. Ele sînt solubile în apă și diferit colorate după natura ionului metalic și a anionului. Astfel, $FeCl_2.4H_2O$ dă o soluție slab verde ce s-ar datora ionului de Fe^{2+} hidratat. Prin difracția razelor X s-a dedus că $[FeCl_2(H_2O)_4]$ are o structură octaedrică cu atomii de Cl în *trans*. Soluțiile dihalogenurilor hidrolizează slab și, păstrate în aer, Fe^{2+} trece în Fe^{3+}, ceea ce se observă prin înbrunarea soluțiilor. Oxidabilitatea ionilor Fe^{2+} se datorește tocmai hidrolizei care strică echilibrul $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$, deplasîndu-l spre Fe^{3+}. Sărurile feroase, Fe (II), în general, în mediul acid, sînt ușor oxidate la săruri ferice, Fe (III), cu diferiți oxidanți cum sînt: oxigenul din aer, Cl_2, Br_2, I_2, HNO_3 la cald, H_2O_2, $KMnO_4$, K_2CrO_4, etc.

Sărurile feroase sînt reducătoare. De exemplu, ionii Ag^+, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} sînt reduși la stare metalică, iar ionul NO_3^-, este redus la NH_3.

$CoCl_2$ se poate obține din componenți și în stare anhidră este de culoare albastră. Soluțiile diluate de $CoCl_2$ sînt colorate în roșu deschis. Cînd soluțiile sînt concentrate sau atunci cînd se încălzesc, culoarea virează mai întîi spre violet, apoi spre albastru. Coloranția albastră apare și atunci cînd se adaugă soluției apoase un dizolvant organic (alcool, acetonă). Schimbarea culorii soluțiilor de $CoCl_2$, de la roș-roz spre albastru, se datorește unei deshidratări progresive a ionului $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Nuanța violetă cores-

punde unui echilibru dintre moleculele hidratate (roze) și moleculele anhidre albastre. Există cristalohidrați, diferit coloranți. Astfel:
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$—roș-roz; $CoCl_2 \cdot 4H_2O$—roș-sînge; $CoCl_2 \cdot 2H_2O$—violet deschis; $CoCl_2 \cdot H_2O$—violet și $CoCl_2$—albastră.

Schimbul de culoare al soluțiilor de $CoCl_2$ s-ar datora formării unei serii de acvocomplecși: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[CoCl_2(H_2O)_4]^\circ$ etc.

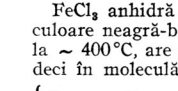
Schimbarea de culoare a soluțiilor apoase de $CoCl_2$ se realizează și prin adăugare de HCl concentrat în exces, dar în acest caz se formează diferiți *acidoacvocomplecși*. De exemplu, ionul $[CoCl_4]^{2-}$ este albastru. Închiderea culorii depinde și de polarizabilitatea crescîndă a anionilor. CoI_2 ca și NiI_2 sînt negre.

Halogenurile hidratate ale Ni^{2+} sînt colorate în verde frumos, datorită ionului $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ care are această culoare. Halogenurile de nichel anhidre devin galbene, sau o culoare mai închisă după natura anionului.

Trihalogenurile de fier, FeF_3, $FeCl_3$ și $FeBr_3$ se formează prin combinarea directă a elementelor. Sărurile ferice Fe(III) hidrolizează, formînd soluții cu caracter acid (ca și Al^{3+} sau Cr^{3+}).

$$FeCl_3 + 3H.OH \leftrightarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$

$FeCl_3$ anhidră este cristalizată în rețea hexagonală, cristalele fiind de culoare neagră-brună cu reflexe metalice verde închis. În stare de vapori, la ~ 400 °C, are masa moleculară dublă, Fe_2Cl_6 (ca și clorurile de Al și Cr), deci în moleculă sînt legături covalente, astfel:



Peste 750° însă, molecula este simplă. $FeCl_3$ este solubilă în alcool, sau eter, în care s-a determinat masa moleculară simplă.

$FeCl_3$ este solubilă în apă cu care formează patru hidrați a căror culoare variază între galben și roșu.

În soluție apoasă în general se află ionul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ și se obține și cristalohidratul $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Dacă ionul Fe^{2+} este reducător, ionul Fe^{3+} este slab oxidant. Aceste două stări de valență se află în echilibru, care este în funcție de pH. De exemplu, Fe^{3+} față de I^- este un oxidant în mediu acid, iar I_2 este un oxidant față de Fe^{2+}, în mediu alcalin:

$$Fe^{3+} + I^- \underset{\text{mediu bazic}}{\overset{\text{mediu acid}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + I^\circ$$

Aceste reacții de oxidoreducere ale sărurilor de fier sînt utilizate pentru dozarea volumetrică a fierului. Tocmai din acest motiv, FeI_3 nu este stabilă decît în echilibru cu mari cantități de FeI_2, astfel:

$$FeI_3 \rightleftarrows FeI_2 + {}^1/_2I_2$$

Sărurile simple de Co(III) în general sînt mai puțin numeroase și mai puțin stabile. La electroliza sărurilor de Co(II), prin oxidare anodică, se obțin unele săruri simple cobaltice, Co(III).

Trecînd fluor peste $CoCl_2$ se obține CoF_3. Prin electroliza CoF_2 în HF, se precipită $CoF_3 \cdot 3^1/_2H_2O$ ca o pulbere verde, căreia i se poate atribui structura $[Co(H_2O)_6][CoF_6].H_2O$, așa cum a fost formulată de Werner pentru substanța corespunzătoare de crom, $CrF_3 \cdot 3,5\ H_2O$.

CoF_3 anhidră, este de culoare brună, închisă, se descompune la 250°C. Încălzind în curent de CO_2, CoF_3 trece în CoF_2. Trihalogenurile de nichel nu se cunosc încă.

21.5.2. Oxizii și alte combinații oxigenate ale Fe, Co, Ni

Oxidul feros, FeO, se prepară prin reducerea oxizilor superiori cu H_2 sau CO, sau prin descompunerea termică a oxalatului de Fe(II) în absența aerului.

FeO este o pulbere neagră, piroforică, insolubilă în apă, dar descompune apa, la cald, cu degajare de H_2. Oxidul feros are acțiune reducătoare.

Prin acțiunea M^IOH asupra soluțiilor sărurilor de Fe(II) în absență de aer, se formează $Fe(OH)_2$ ca un precipitat alb floconos. La aer $Fe(OH)_2$ absoarbe oxigen, se colorează în verde murdar, apoi în roș-brun, rezultînd $Fe(OH)_3$. Culoarea intermediară se datorește amestecului hidroxizilor de Fe^{2+} și Fe^{3+}.

Oxidul feric, Fe_2O_3, *anhidru* prezintă două modificații cristaline: α-Fe_2O_3 (*hematita naturală*) cu rețea romboidală și γ-Fe_2O_3 cu rețea cubică de spinel, deficitară în Fe. Oxidul Fe_2O_3 calcinat puternic nu mai este solubil în acizi, ca și *corindonul* (Al_2O_3). Este foarte dur și se întrebuințează ca pulbere abrazivă fină, pentru șlefuitul lentilelor sau a oglinzilor speciale. Fiind o pulbere mai ales roșie, se întrebuințează ca pigment (*miniu de fier* sau *roșu venețian*). Modificația γ-Fe_2O_3 nu se găsește în natură.

Hidroxidul feric, $Fe(OH)_3$, gel voluminos de culoare brună, are un caracter foarte slab, amfoter, poate forma *feriți* $MFeO_2$ sau $M^{II}Fe_2O_4$ (spinelici). $Fe(OH)_3$ nu cristalizează și conține o cantitate de apă mai mare decît corespunde formulei date. Deshidratarea, la încălzire, decurge continuu fără ca în curba presiunii de vapori să apară vreun palier, care să corespundă net combinației $Fe(OH)_3$. Deshidratarea începează cînd substanța are compoziția FeO(OH). La temperaturi mai ridicate calcinat în aer, se formează Fe_2O_3. *Limonita* are un conținut de apă mai mare decît FeO(OH).

Oxidul feroferic, Fe_3O_4, se găsește în natură ca *magnetită*, dar se poate obține și prin arderea fierului în aer. Este un *oxid mixt*, $FeO.Fe_2O_3$, sau format *spinelic* $Fe^{II}[Fe^{III}_2O_4]$, conține în rețea toate tipurile de ioni (Fe^{2+}, Fe^{3+}, O^{2-}) cu așezare cubică, formînd cristale de culoare neagră.

FeO, γ-Fe_2O_3 și Fe_3O_4 au o strînsă înrudire structurală. În toți acești oxizi, atomii de oxigen au un aranjament de cub centrat intern. Dacă FeO este stoechiometric, atunci toate golurile octaedrice, lăsate de aranjamentul atomilor de oxigen, se umplu cu atomi de fier, formînd efectiv o rețea ca a NaCl, formată din ioni de Fe^{2+} și O^{2-}. FeO stoechiometric însă nu este cunoscut. Deplasarea ionilor de Fe^{2+} și înlocuirea a două treimi din numărul lor cu ioni Fe^{3+} dă un FeO deficient în fier, aceasta fiind o reprezentare mai justă decît presupunerea că este un exces de atomi de oxigen.

Cînd trei sferturi din numărul original al ionilor de Fe^{2+} sînt înlocuiți cu Fe^{3+}, atunci compusul are compoziția Fe_3O_4, adică $Fe^{2+}(Fe^{3+}O_2)_2$ și structura spinelică. O înlocuire și mai accentuată a atomilor de fier (II) duce la γ-Fe_2O_3, în care toți Fe^{2+} originali au fost înlocuiți cu ioni Fe^{3+}.

Dintre oxizii fierului, γ-Fe_2O_3 și Fe_3O_4 sînt feromagnetici. *Hematita*, α-Fe_2O_3, este forma stabilă romboidală și paramagnetică și deși are numai o singură structură cristalină, totuși se găsește în trei varietăți colorată diferit: cenușie, galbenă și roșie.

Oxizii de cobalt și nichel, CoO și NiO, se obțin prin reacția metalelor cu oxigenul la temperatura înaltă sau prin calcinarea carbonaților, azotaților, hidroxizilor sau a altor săruri corespunzătoare cu acizi volatili. CoO este cea mai stabilă combinație cu oxigen a cobaltului

$$2Co(NO_3)_2 \rightarrow \underset{\text{(brun)}}{Co_2O_3} + 4NO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$\xrightarrow[500°]{\text{ardere}} \underset{\text{(negru)}}{Co_3O_4} \xrightarrow[900°]{\text{ardere}} \underset{\text{(negru cenușiu)}}{CoO}$$

În aer umed CoO se oxidează la $CoO(OH)\cdot NiO$ este termic stabil; are culoare verde-gri. Oxizii CoO și NiO au structura clorurii de sodiu. Co_3O_4 are structură spinelică și este izomorf cu Fe_3O_4.

Din CoO(OH) sub acțiunea oxidanților (Cl_2, Br_3, H_2O, NaOCl) poate să rezulte $CoO_2.xH_2O$.

Se cunosc și *oxizi micști* ai CoO cu alți oxizi metalici, cum sînt: $Co(Al_2O_4)$ sau $CoO\cdot Al_2O_3$ *albastrul lui Thenard*, sau încă și $ZnO\,.\,CoO$, *verdele lui Rinmann*. Formarea acestor oxizi micști colorați servește pentru identificarea Al și Zn în mersul analizei calitative. Oxidul CoO este întrebuințat mult în industria sticlei și ceramicei, ca pigment foarte rezistent și dă un silicat frumos colorat — *albastru de cobalt*.

Din soluțiile sărurilor de Co(II) și Ni(II) prin adăugare de baze se depun precipitate gelatinoase de $Co(OH)_2$ roz-violet și $Ni(OH)_2$ verde-măr, care prin calcinare duc la oxizii respectivi.

Prin ședere timp îndelungat în soluție, $Ni(OH)_2$ cristalizează fin. $Ni(OH)_2$ se dizolvă în amoniac și soluțiile sărurilor de amoniu. În amoniac se formează $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$.

Dacă $NiCO_3$ sau $Ni(NO_3)_2$ se calcinează în aer la temperatură relativă joasă, ~ 300°C, se formează Ni_2O_3, analog cu Co_2O_3, o pulbere neagră cu proprietăți oxidante. Se dizolvă în HCl cu degajare de Cl_2, iar în oxiacizi cu degajare de O_2.

$Ni_2O_3.H_2O$ erzultă la oxidarea anodică a $Ni(OH)_2$. Aceasta se aplică *la acumulatorul lui Edison*, care are anodul format din oxid nichelic, iar catodul din Fe fin divizat, iar ca electrolit este folosit NaOH. Astfel:

$$Fe + Ni_2^{III}O_3 + 3H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Fe^{II}(OH)_2 + 2Ni^{II}(OH)_2$$

NiO_2, *bioxidul de nichel*, nu se poate obține perfect curat, dar se cunosc unii nichelați. De exemplu, $BaO.NiO_2$.

Prin acțiunea acizilor diluați asupra fierului metalic și evaporarea soluțiilor, se obțin *săruri feroase* Fe(II). Menționăm $FeSO_4.7H_2O$, $Fe(NO_3)_2.6H_2O$, care păstrate, în aer se oxidează la Fe (III). Sărurile feroase sînt de culoare verde deschis, datorită ionului de Fe^{2+} hidratat. Cea mai stabilă dintre sărurile de Fe(II) este *sarea dublă* $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$, numită și *sarea lui Mohr*.

Prin oxidarea $FeSO_4$ cu acid azotic sau din Fe_2O_3 și H_2SO_4 conc. se formează $Fe_2(SO_3)_3.9H_2O$, care se prezintă în două culori (albă sau galbenă) fără să varieze în compoziție. Menționăm și *alaunii ferici*: $M^{I}Fe^{III}(SO_4)_2.12H_2O$, dintre care *alaunul de fier și amoniu* se utilizează în volumetrie, ca indicator. Alaunii ferici sînt izomorfi cu cei și de Al și de Cr.

Sărurile de Co(II) sau Ni(II) se obțin ca și cele de Fe(II) și au compoziții asemănătoare între ele: *azotații* cristalizează tot cu $6H_2O$, iar sulfații cu $7H_2O$. Prin oxidare anodică la electroliza sărurilor de Co(II) se obțin unele săruri simple cobaltice, instabile. De exemplu, $Co_2(SO_4)_3.18H_2O$ albastru, stabil în stare uscată, dar în soluție apoasă degajă oxigen, descompunînd apa, fiind unul din cei mai puternici oxidanți. Și celelalte săruri de Co(III) sînt oxidanți.

21.5.3. **Sulfurile** Fe, Co și Ni

În natură se găsesc uneori *monosulfurile* MS acestor metale, cristalizate hexagonal, dar totdeauna deficiente în atomi metalici. Fe_2S_3 obținută prin precipitarea ionilor Fe^{3+} cu H_2S, HS^- sau S^{2-}, conține, fără excepție, sulf liber din cauza acțiunii oxidante a ionilor de Fe(III). Fe_2S_3 se poate obține din Fe fin divizat, încălzit la 100°C și H_2S sau prin topirea FeS cu sulf. În aer umed Fe_2S_3 hidrolizează pînă la $Fe(OH)_3$ și S. Cu acizi, de asemenea separă sulf:

$$Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 2H_2S + S$$

Disulfura feroasă, FeS_2 (pirita) nu reacționează cu acizi diluați. Încălzită în absența aerului, elimină un atom de S:

$$FeS_2 \xrightarrow{\sim 1000^\circ} FeS + S$$

Numai FeS se întrebuințează pentru obținerea H_2S în laborator.

Monosulfura de cobalt se poate obține în două forme, α-CoS amorfă și β-CoS hexagonală. α-CoS proaspăt precipitată se solvă în acizi diluați, prin înbătrînire devine insolubilă. La fel se comportă NiS.

Prin acțiunea îndelungată a sulfului topit asupra CoO, rezultă *disulfura* CoS_2, ca o pulbere neagră cu structura cristalină a piritei. La încălzire mai puternică separă sulf.

Prin topirea împreună a ($NiCO_3 + S + K_2CO_3$) se formează *disulfura* NiS_2 cristalizată ca și pirita.

În toate aceste disulfuri, FeS_2, CoS_2 și NiS_2, atomii metalici respectivi și perechile de atomi de sulf S_2, sînt aranjați ca în structura tip de NaCl, cuburi cu fețe centrate.

21.5.4. **Combinațiile complexe ale** Fe, Co, Ni

În general, fluorurile și clorurile metalelor alcaline împreună cu halogenurile corespunzătoare ale $Fe^{2+}(d^6)$ formează *acidocomplecși* de tipul: $[FeX_3]^{1-}$, $[FeX_4]^{2-}$, și $[FeX_6]^{4-}$, dar care sînt *complecși imperfecți*. Există complecși de fier care sînt aproape perfecți, cum sînt așa numiții *„nitroprusiați"*. Intre acești termeni se cunosc o gamă întreagă de combinații complexe de stabilitate intermediară. Pe măsură ce stabilitatea lor crește, dispar reacțiile din ce în ce mai sensibile pe care le pot da ionii Fe^{2+} și Fe^{3+}. Deci pe măsură ce crește valoarea constantei de stabilitate, concentrația ionilor liberi de Fe^{2+} sau Fe^{3+} în soluție este din ce în ce mai mică, încît nu mai ating produsul de solubilitate al compușilor ce dau reacțiile obișnuite. Pe de altă parte, paramagnetismul propriu, de exemplu ionilor Fe^{3+} (d^5), se atenuează în complecși în același timp cu dispariția reacțiilor chimice, pînă ce se manifestă diamagnetismul. Aceleași lucru se întîmplă și la alți cationi care pot de complecși stabili (Co, Cr ...)

Cei mai importanți complecși ai Fe(II) sînt *hexacianoferat* (II) *de potasiu*, $K_4[Fe(CN)_6]$, cristale galbene, și *tris* (*orto-fenantrolin*) *fier*(II), roș-sînge, $[Fe(phen)_3]^{2+}$; el se oxidează la $[Fe(phen)_3]^{3+}$, albastru-pal, fără o schimbare structurală. *Tris*(*orto-fenantrolin*) *fier*(II) este utilizat ca indicator redox pentru oxidarea Fe^{2+}.

Complecșii cianici, în general, nu formează ușor complecși micști prin înlocuirea grupărilor CN^-. În *complecșii hexacianici* ai fierului, se poate înlocui numai o singură grupă CN^- cu NH_3, H_2O, CO, NO_2,NO. Acidulînd amestecul de $K_4[Fe(CN)_6] + KNO_2$, se formează mai întîi ionul *pentacianonitroferat* (II):

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + NO_2 \rightarrow [Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + CN^-$$

și apoi, *pentacianonitrozilferat*(II) sau *„nitroprusiat"*,

$$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + 2H_2O^+ \rightleftarrows [Fe(CN)_5NO]^{2-} + 3H_2O$$

Nitroprusiatul de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ este o sare roșie, diamagnetică. La această substanță este de remarcat că NO fiind o grupare cu electroni fără soț, ar trebui să confere paramagnetism; în realitate nitroprusiatul este diamagnetic. În acest caz trebuie să considerăm că această grupare se coordonează în formă de NO^+, care aduce nu numai diamagnetism, dar schimbă și sarcina ionului complex la 2^-.

Nitroprusiatul de sodiu este un reactiv pentru punerea în evidență a ionului SH^-, dînd o coloraţie purpură soluţiei :

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + OH^- + SH^- = [Fe(CN)_5NOS]^{4-} + H_2O$$

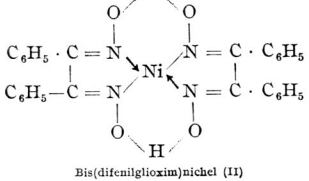
Tot pentru scopuri analitice serveşte şi formarea complexului $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ albastru, pentru recunoaşterea Fe^{3+}.

Complecşii hexacoordinaţi sînt octaedrici, dar în cazul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ unitatea celulară este cubică, are cîte un atom de Fe în fiecare colţ al său şi pe mijlocul fiecărei laturi cîte o grupare CN^-, aşa fel aranjate că un atom de Fe este înconjurat de 3C + 3N, alternînd de la un atom de Fe la altul. La hexacianoferatul de potasiu, atomii de K sînt situaţi în centrul cubului, dar numai pe jumătate. Hexacianoferat(III) are o reţea cubică fără nimic în centrul cubului. Complecşii $[FeX_4]^{2-}$ au o geometrie tetraedrică şi există şi un complex patrat $\{Fe(C_6Cl_5)_2[PC_6H_5(C_2H_5)_2]_2\}$.

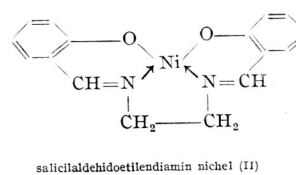
Complecşii $Co^{2+}(d^7)$ prezintă geometrii diferite : octaedrici, tetraedrici şi plan-pătraţi. De fapt, combinaţiile complexe ale cobaltului sînt foarte numeroase atît pentru Co(II), dar mai ales pentru Co(III). De exemplu $M^I_2[CoX_4]$ în care X sînt halogeni, $M^I_2[Co(SCN)_4]$, $M^I_2[Co(NO_2)_4]$ sau $[CoPy_4]X_2$ care poate fi considerat hexacoordinat neelectrolit $[CoPy_4X_2]$, iar în soluţie apoasă ca $[CoPy_4(H_2O)_2]\ X_2$. Un complex cu structură plan-patrată poate fi citat complexul *bis* (*dimetilglioximato*) *cobalt*(II) similar cu cel de nichel (II).

Ionii de Ni^{2+} (d^8) pot să dea cu acelaşi reactiv mai mulţi ioni complecşi, care pot să treacă din unul în altul, cu uşurinţă, ceea ce arată că aceşti complecşi au o stabilitate redusă. De exemplu, $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ sau încă $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_6]^{4-}$ şi $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$, deci numărul de coordinaţie poate fi 2, 4 sau 6. Complecşi octaedrici sînt şi $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(EDTA)]^{2-}$.

Momentele magnetice ale acestor complecşi sînt mai mari decît cele calculate numai pe baza spinilor electronici, ceea ce arată şi contribuţia orbitalilor. Sărurile de nichel hidratate sînt verzi-măr, datorită ionului $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, dar complecşii cu liganzi cu azot sînt obişnuit albaştrii sau purpurii. Se cunosc complecşi tetraedrici, de exemplu $[NiI_2Py_2]$ neelectrolit şi plan-patraţi cum sînt *bis* (*difenilglioxim*)*nichel* (II) sau *salicilaldehidoetilendiamin nichel* (II), tot neelectroliţi.



Bis(difenilglioxim)nichel (II)



salicilaldehidoetilendiamin nichel (II)

Cei mai mulți complecși ai Fe^{3+} (d^5) sînt octaedrici (hexacoordonați): $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$, $[FeF_5H_2O]^{2-}$ sau $[Fe(CNS)_6]^{3-}$, dar se cunosc și anioni complecși tetraedrici cum este $[FeCl_4]^-$ sau $[FeX_5]^{2-}$ bipiramidă triunghiulară sau bipiramidă pentagonală cum este $[Fe\ (EDTA)H_2O]^-$

Complecșii octaedrici cu liganzi ca *oxalat, fosfat* și *β-dicetone* sînt mult mai obișnuiți decît cei cu liganzi cu azot donor. Adăugare de NH_3 la sărurile de Fe(III), chiar în prezență de NH_4Cl, provoacă precipitarea $Fe(OH)_3$ și nu complexare cu NH_3. Dar dipiridilul și ortofenantrolina care posedă un cîmp de ligand suficient de puternic, formează complecși stabili cu Fe(III).

Dacă se consideră același ligand pentru Fe(II) și pentru Fe(III), complecșii respectivi se diferențiază prin stabilitate. De exemplu, hexacianoferații (III) sînt mai puțin stabili și relativ, oxidanți puternici, decît hexacianoferații (II). Primii sînt și toxici, ceilalți nu. Prin acidularea soluțiilor de $K_4[Fe(CN)_6]$ galbene și $K_3[Fe(CN)_6]$, roșie în stare solidă, cu HCl conc. se formează acizii respectivi, a căror constante de instabilitate sînt destul de diferite:

$$K = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 1.10^{-44} \quad \text{și} \quad K = \frac{[Fe^{3+}]CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 1.10^{-37}$$

Astfel se explică și comportarea lor diferită. Sărurile de Fe^{3+} formează cu $\overset{II}{[Fe(CN)_6]}^{4-}$ un precipitat albastru închis, *albastru de Berlin*, $\overset{III}{Fe_4}\overset{II}{[Fe(CN)_6]_3}$. Sărurile de Fe^{2+} formează cu $\overset{III}{[Fe(CN)_6]}^{3-}$ un precipitat tot albastru, *albastrul lui Turnbull*. Precipitatul rezultat pînă la urmă ar fi același, deoarece are loc un proces redox:

$$Fe^{2+} + \overset{III}{[Fe(CN)_6]}^{3-} = Fe^{3+} + \overset{II}{[Fe(CN)_6]}^{4-} \rightarrow \overset{III}{Fe_4}\ \overset{II}{[Fe(CN)_6]_3},$$

dar în primul moment se formează $\overset{III}{FeK}\overset{II}{[Fe(CN)_6]}$. Deosebirea fiind aceea că Fe^{2+} nu reacționează cu $\overset{II}{[Fe(CN)_6]}^{4-}$. Acestea sînt reacții utilizate pentru recunoașterea Fe^{2+} și Fe^{3+} chiar cînd sînt împreună.

În cazul Co^{3+} (d^6), pentru obținerea amminelor complexe se pornește de la sărurile simple $Co^{2+}(d^7)$, în mediu amoniacal sau de alte baze organice și se oxidează lent cu aer sau, mai rapid, cu alți agenți oxidanți cum sînt H_2O_2, $NaClO_2$ etc. Se cunosc multe serii de *ammino complecși ai cobaltului*, care, la început, se clasificau după culoare (*luteo, purpureo, roseo, xanto, praseo*), fiind diferite de la serie la serie. Se cunosc de asemenea și *acido-complecși ai Co* (III), toți cu număr de coordinație 6 (vezi cap. VII, VIII și IX).

La $Ni^{3+}(d^7)$ se cunosc foarte puțini complecși. De exemplu complecșii cu *trimetilfosfină*, $NiX_2[P(CH_3)_3]_2$ se oxidează la Ni(III) chiar cu oxigenul din atmosferă. Cînd se întrebuințează ca agent oxidant halogenura de nitrosil, atunci se formează $NiX_3[P(CH_3)_3]_2$, care în soluție este monomer.

Complecşii cu Fe, Co, Ni în stare de oxidare mai mare decît 3^+ sînt foarte rari. Citãm ca exemple:

$[\overset{IV}{Fe}Cl_2(diarsina)_2]^{2+}$, $[\overset{IV}{Co}F_6]^{2-}$ sau $K_2[\overset{IV}{Ni}F_6]$ şi unii *μ-peroxocomplecşi binucleari* ai Co. De exemplu:

$$[(NH_3)_5\overset{IV}{Co}-O-O-\overset{III}{Co}(NH_3)_5]Cl_5;$$

$$\left[(NH_3)_4\overset{IV}{Co}\begin{matrix}NH_2\\O-O\end{matrix}\overset{III}{Co}(NH_3)_4\right]Cl_4$$

Există însă cîteva combinaţii complexe în care Fe, Co şi Ni pot avea sarcini mai mici decît M^{2+}. Astfel ar fi Fe^{2-} în $[Fe(CO)_4]^{2-}$, Co^{1-} şi Ni^{1-} în $[Co(CO)_4]^-$ şi respectiv în $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$. Starea de oxidare zero este obişnuită mai ales la nichel, în $\overset{0}{Ni}(CO)_4$, tetraedric, diamagnetic. Tot aşa în $\overset{0}{Fe}(CO)_5$, $K_4[\overset{0}{Co}(CN)_4]$, $[\overset{0}{Ni}(PF_3)_4]$ sau în $K_4[\overset{0}{Ni}(CN)_4]$. Această din urmă substanţă, solidă, galbenă, se obţine prin reducerea $K_2[\overset{I}{Ni}(CN)_3]$ în amoniac lichid cu K sau Ca. $K_4[Ni(CN)_4]$ în aer devine neagră şi descompune apa cu degajare de hidrogen. Prezintă o hibridizare sp^3, deci o structură tetraedrică.

Stare de oxidare 1+ apare în $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$, $[Co(dipy)_3]^+$ sau în ionul bipiramidal, diamagnetic $[Co(NC.C_6H_5)_5]^+$, în care cobaltul are configuraţia d^8, favorabilă aranjamentului geometric indicat. Ionul $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ este planar şi diamagnetic, cu legătură metal-metal. Cînd se acidulează soluţia roşie de $K_2[\overset{I}{Ni}(CN)_3]$ se depune un precipitat portocaliu care este NiCN, deci Ni^+.

21.5.5. Combinaţii organometalice

Acest tip de combinaţii cu legătură între metal şi carbonul ligandului organic, sînt puţin numeroase. De exemplu au fost obţinuţi *perfluoroalchilderivaţi* la nichel, cum ar fi:

$$\{(C_6H_5)_3P.CH_2.CH_2P(C_6H_5)_3\}Ni\{C_2F_5\}I$$

substanţă cristalizată şi stabilă în aer.

π-complecşi se cunosc bine la fier, cum este *ferocenul* $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, descris. Prin tratarea $Co(SCN)_2$ în amoniac lichid cu C_5H_5Na se formează $(C_5H_5)_2Co$. Acest compus se oxidează uşor dînd cationul $[(C_5H_5)_2Co]^+$ care este izoelectronic cu ferocenul. Printr-o metodă similară ca la cobalt, s-a obţinut şi $(C_5H_5)_2Ni$ de culoare verde, cristale paramegnetice, destul de stabile în aer.

21.6. IMPORTANȚA BIOCHIMICĂ A Fe

S-a dovedit că fierul este indispensabil vieții. Toate celulele din plante și animale conțin fier legat de substanțe organice sau ca ioni. De exemplu. *hemoglobina*, colorantul roșu al sîngelui, este formată dintr-o moleculă foarte mare de proteină, numită *globina*, legată de *hem*, care este colorantul propriu-zis. *Hemul* la rîndul lui este format dintr-o moleculă organică complicată, legată complex de ionul Fe^{2+}.

Hemul este un complex de protoporfirină, care are nucleul porfinic bazic cu unii substituenți la marginile inelelor. În hemoglobină hemul este legat prin inele *imidazolice* de moleculele de histidină. Se admite că numai o verigă *histidină*-Fe este implicată în complex, astfel că atomul de Fe (II) este hexacoordinat (octaedric), cu o poziție vacantă, care poate fi ocupată de O_2, CO, PF_3, etc. (fig. 96). Există și alte presupuneri în ceea ce privește modul de legătură a oxigenului de hemoglobină, dar acest fenomen nu este încă pe deplin lămurit. În general, se consideră că la ionul de Fe^{2+} se poate fixa o moleculă de oxigen printr-o legătură slabă, probabil peroxidică, fierul rămînînd bivalent și astfel s-ar forma așa numita *oxihemoglobina*.

Oxihemoglobina joacă un rol fiziologic deosebit de important. Între oxigen și hemoglobină se stabilește un echilibru: $Hb + O_2 \rightarrow HbO_2$ care se deplasează cu atît mai mult spre dreapta, cu cît presiunea parțială a oxigenului din aerul respirat este mai mare. Prin circulația sîngelui în corpul animal, oxihemoglobina ajunge pînă la vasele capilare ale organelor unde, în urma consumului continuu de oxigen, presiunea parțială a oxigenului se micșorează foarte mult. În aceste condiții oxihemoglobina cedează oxigenul care difuzează prin pereții capilarelor în țesuturi.

Hemoglobina are însă proprietatea de a lega în locul oxigenului, fie CO sau CN^- și alți liganzi, care nu mai permit fixarea oxigenului. Legarea CO

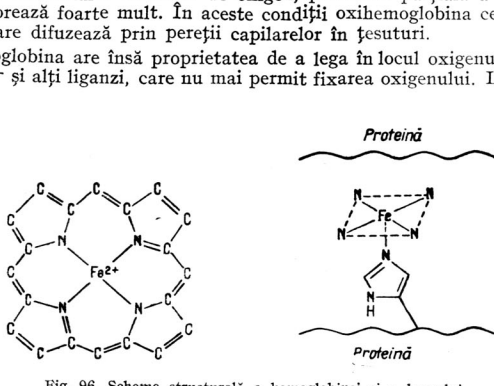


Fig. 96. Schema structurală a hemoglobinei și a hemului.

dă *carboxihemoglobina*; astfel se explică toxicitatea monoxidului de carbon, care devine mortal pentru o concentrație de 1% în aerul inspirat. Afinitatea hemoglobinei pentru CO este mult mai mare (de 300 ori) decît afinitatea pentru oxigen.

B. SUBGRUPA METALELOR PLATINICE

21.1. STARE NATURALĂ

Metalele platinice Ru, Rh, Pd, Cs, Ir, Pt se numesc și *mina de platină*, deoarece, aproape totdeauna, ele se găsesc împreună în minereul care poartă acest nume. Elementele platinice, se află în natură aproape numai în stare nativă, în stare elementară împreună cu cantități mai mici de Fe, Cu, Au, Pb. Minerale de elemente platinice sînt rare și în cantități mici. Cităm cîteva: *sperlita* $PtAs_2$, *cooperita* PtS, *bragita* (Pt, Pd, Ni) S ș.a.

Cele mai mari cantități de metale platinice se găsesc în Munții Urali (URSS), apoi în Columbia, în Canada, Brazilia, Noua Zeelandă, iar în cantități mici, și în alte părți ale globului pămîntesc ca și în unele țări ale Europei (Franța, Spania, Germania ...).

„Mina de platină" se găsește sub formă de granule sau *pepite* cu greutate de la cîteva miligrame pînă la cîteva kilograme, dispersate într-un silicat (*olivină* sau *piroxeni*).

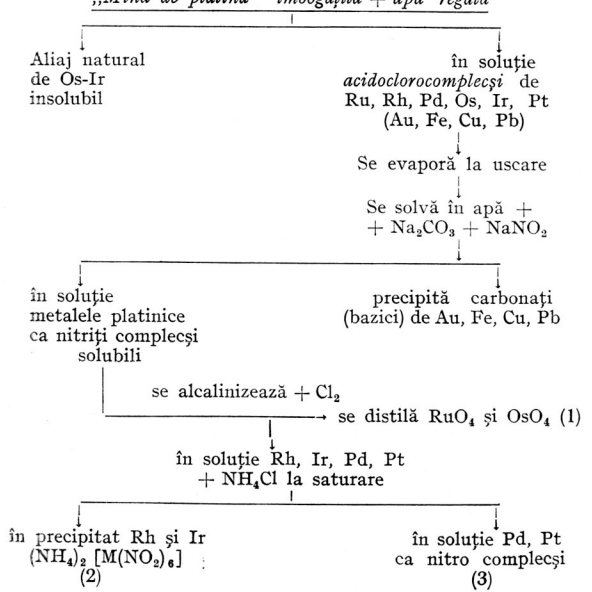
Platina a fost menționată pentru prima oară în 1748 de către Antonio de Ulloa, iar în 1750 a fost descrisă de către Watson ca un metal caracteristic. La începutul secolului al XIX-lea, s-au găsit în Ural și s-au descris și celelalte metale platinice (Pd, Rh, Ir și Os), descoperite între anii 1803-1806 și numai în 1845 s-a descoperit și ruteniul.

În pepitele metalelor platinice predomină platina. În general, rodiul este cel ce se găsește în cea mai mică cantitate. În scoarța pămîntului toate metalele platinice la un loc ating doar $2{,}1 \cdot 10^{-5}$% în greutate.

21.2. OBȚINERE

Separarea metalelor din „mina de platină" se poate realiza prin diferite procedee hidrometalurgice, foarte laborioase, ținîndu-se seama de proprietățile acestor metale și mai ales de capacitatea lor de a forma combinații complexe. Unul din aceste procedee este următorul:

Modul de obținere a metalelor platinice



Produsele obținute la (1), (2) și (3) se prelucrează mai departe, astfel:

(1) $RuO_4, OsO_4 \xrightarrow[+\text{apă regală}]{\text{topire alcalină}}$ distilă OsO_4
în soluție Ru ca un clorocomplex

(2) $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$ și $[Ir(NO_2)_6]^{3-} \xrightarrow{\text{apă regală}} H_2[MCl_6]$ solubili
$+NH_3 + NH_4Cl$

$(NH_4)_2[IrCl_6]$ solid
complex de Rh solubil

(3) Pd și Pt ca nitrocomplecși în soluție + apă regală → $H_2[MCl_6]$ ↓ + NH_3 + NH_4Cl ↓ $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (solid) $\xrightarrow{\text{în soluție}}$ Pd

Aliajul Os-Ir compact și dur care nu se dizolvă în apă regală, se topește împreună cu zinc metalic. Aliajul obținut se tratează cu HCl, se dizolvă Zn și rămîne aliajul Os-Ir sub formă de pulbere care se dizolvă în apă regală. Se distilă OsO_4 și $H_2[IrCl_6]$ solubil se transformă în $(NH_4)_2[IrCl_6]$ solid insolubil.

Fiecare din substanțele separate, așa cum s-a arătat, se reduc la metalul respectiv, fie pe cale umedă, prin reducere în mediul alcalin cu hidrogen (Zn + NaOH) sau cu aldehidă formică, fie pe cale uscată, prin calcinare în curent de hidrogen.

21.3. PROPRIETĂȚI

Elementele platinice în stare compactă sînt albe-cenușii, lucioase. Toate au punctul de topire ridicat, de la 1552 (Pd) pînă la 3000 (Os). Au densități mari ~ 12 pentru cele din perioada a V-*a* (Ru, Rh, Pd) numite *metale platinice ușoare* și ~22 pentru cele din perioada a VI-*a* (Os, Ir, Pt) numite *metale platinice grele*, care de fapt sînt cele mai dense dintre toate corpurile simple. În tabela 75 sînt înscrise cîteva din constantele fizice ale metalelor platinice.

Ruteniu și osmiu sînt dure dar casante, putînd fi pulverizate destul de ușor. Rodiu, paladiul și platina sînt mai puțin dure, se pot forja și suda bine, se pot lamina în foi subțiri și trage în fire subțiri. Iridiu este dur, totuși se poate prelucra mecanic destul de bine.

Metalele platinice sînt foarte rezistente față de reactivii chimici, mai ales față de acizi și au potențiale de oxidare pozitive (după H_2), considerate metale nobile. Ruteniu, osmiu și iridiu nu se dizolvă în nici un acid și chiar în apă regală, sînt foarte rezistente. Rodiu pulverizat, paladiu și platina sînt solubile în apă regală, iar paladiu se dizolvă și în acid azotic.

Toate metalele platinice formează foarte puțini c a t i o n i s i m p l i, în schimb formează cu multă ușurință un număr foarte mare de complecși, în cea mai mare parte foarte stabili.

Prin reducerea sărurilor lor și ai complecșilor lor cu diferiți reducători, pe cale umedă cu aldehidă formică, hidrazină, hidroxilamină, acid oxalic, $FeSO_4$ etc., sau pe cale uscată cu hidrogen, metalele platinice se pot obține foarte ușor sub formă de pulberi.

Pulberile extrem de fine sînt de culoare neagră, de unde și numele *negru de paladiu* sau *negru de platină*, utilizate pentru proprietățile lor catalitice

Tabela 75

Constante fiziee ale metalelor platiniee

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Masa atomică	101,1	102,91	106,4	190,2	192,2	195,09
Stări de oxidare	2− ;0 ;1+ 2+...8+	1− ;0 ;1+ 2+...6+	0 ;2+ ;4+ 5+ ;6+	0 ;2+...8+	1− ;0 ;1+ 2+...6+	0 ;2+ ;4+ 5+ ;6+
Valențe cele mai frecvent întîlnite	IV, VI	III	II,IV	IV, VI	III, IV	II, IV
Electronegativitatea	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Energie de ionizare (eV) M^+	7,5	7,7	8,3	8,7	9,2	9,0
Potențial redox E_0; M^{2+}/M	+0,45	+0,6	+1,0	+0,85	+1,1	+1,0
Rază ionică (Å) M^{3+}	—	—	0,78	—	—	—
M^{3+}	—	0,68	—	—	—	—
M^{4+}	0,65	—	0,66	0,67	0,66	0,52
M^{8+}	—	—	—	0,54	—	—
Raza atomică (Å)	1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,38
Densitate (g/cm³)	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,4
Volum atomic	8,3	8,3	8,9	8,43	8,54	9,10
P.t. °C	2500	1966	1552	3000	2454	1770
P.f. °C	4900	4500	3980	5500	5300	4530
Rețea cristalină	h.	c.f.c.	c.f.c.	h.	c.f.c.	c.f.c.
Duritate (Mohs)	6,5	—	4,8	7,0	6,5	4,3
Răspîndire % $(2{,}1\cdot10^{-6})$	$0{,}4\cdot10^{-6}$	$0{,}1\cdot10^{-6}$	$0{,}5\cdot10^{-6}$	$0{,}4\cdot10^{-6}$	$0{,}2\cdot10^{-6}$	$0{,}5\cdot10^{-6}$

deosebite. Puterea catalitică deosebită este în raport cu capacitatea lor de a absorbi volume mari de gaze cu cît sînt mai fin pulverizate. Astfel ele sînt foarte buni catalizatori de oxidare și hidrogenare.

La încălzire, metalele platinice se pot combina cu halogenii, mai ales cu F și Cl, mai puțin cu oxigenul, de exemplu oxizii platinei se pot obține numai indirect.

Dintre metalele platinice, platina, fiind cel mai răspîndit, are și cele mai variate utilizări. Din platină se construiesc aparate de laborator (creuzete, capsule, spatule, fire, electrozi). Se utilizează platina în industrie pentru catalizatori, în stomatologie, etc.

Paladiul se utilizează în măsură mai mică, aproape în aceleași scopuri ca și Pt. Din iridiu, fiind dur, se fac vîrfurile la penițele de aur pentru stilouri.

Aliaje de Pt cu 10% Rh se întrebuinţează, împreună cu fire de platină curată, la confecţionarea de termocuple, termoelemente, pentru măsurarea temperaturilor pînă la 1600°C. Site din fire de (Pt + 8—10% Rh) servesc pentru cataliza reacţiei de oxidare a amoniacului, la fabricile de acid azotic.

În combinaţiile lor, metalele platinice pot prezenta diferite trepte de oxidare de la 2— pînă la 8 + (tabelele, 76, 77 şi 78).

21.4. DIADA 1. COMBINAŢIILE Ru şi Os

Aceste elemente platinice, Ru şi Os prezintă cele mai multe stări de oxidare şi se pare că sînt singurele care ating valenţa superioară de 8^+, corespunzătoare numărului grupei din care fac parte în sistemul periodic. În tabela 76, sînt reprezentaţi compuşii şi ionii tipici ai acestor două elemente.

Tabela 76

Cîţiva compuşi şi ioni reprezentativi ai Ru şi Os în diferite stări de oxidare.

	Ru	Os
2—	$Ru(CO)_4^{2-}$	—
0	$Ru(CO)_5$	$Os(CO)_5$
1+ (d^7)		OsI; $[Os(NH_3)_6]Br$
2+ (d^6)	$[Ru(CN)_6]^{4-}$ $RuCl_2$; $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	OsX_2(X=Cl, I) $[Os(CN)_6]^{4-}$
3+ (d^5)	RuX_3(X=F, Cl, Br, I) $[RuX_6]^{3-}$(X=F, Cl) $[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$	OsX_3(X=Cl, Br, I) $[OsCl_6]^{3-}$ $[Os(NH_3)_6]Br_3$
4+ (d^4)	RuX_4; $[RuX_6]^{2-}$ (X=F, Cl) RuO_2; RuS_2	OsX_4; $[OsX_6]^{2-}$ (X=F, Cl, Br) OsO_2; OsS_2
5+ (d^3)	RuF_5; $[RuF_6]^-$ $Xe^+[RuF_6]^-$	OsF_5; $[OsF_6]^-$; $[Os_2OCl_8]$
6+ (d^2)	RuF_6; $[RuO_4]^{2-}$	OsF_6; $[RuO_4]^{2-}$
7+ (d^1)	$[RuO_4]$	$OsOF_5$
8+ (d^0)	RuO_4	OsF_8(?); OsO_3F_2; $[OsO_3F_3]^-$ OsO_4; $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

În general, principalele halogenuri se obţin prin combinarea directă a elementelor la 250—800°C. Halogenurile inferioare se obţin din cele superioare prin diferite căi.

Prin reducerea $RuCl_3$ rezultă o soluție albastră care probabil conține Ru^{2+}. Prin încălzirea $OsCl_3$ în vid, se descompune:

$$2OsCl_3 = 2OsCl_2 + Cl_2$$

Prin reducerea pentafluorurii de ruteniu cu iod sau cu sulf, rezultă RuF_3:

$$3RuF_5 + J_2 = 3RuF_3 + 2JF_3$$

RuF_5 se poate prepara prin încălzirea Ru metalic ca pulbere fină în curent de F_2 la 300°. RuF_5 este o masă solidă, transparentă, de culoare verde închis.

Dacă se dizolvă OsO_2 în soluție apoasă de HI, la cald, se formează compusul $(H_3O)_2[OsI_6]$. Acesta încălzit puternic formează un amestec de compuși cenușii închis de compoziție OsJ_3, OsJ_2 și OsJ, dintre care se pare că numai OsI_2 are o structură definitivă.

Încălzind pulbere de Os metalic în curent de F_2 la 250°, rezultă un amestec de OsF_4, OsF_6 nevolatile și OsF_8 volatilă. OsF_8 prin răcire puternică formează un sublimat cristalin, galben-lămîie, cu p.t. 34,4° și p.f.47,5°C. OsF_6, cristale verzi deschis, se descompune cu apa:

$$\overset{6+}{2OsF_6} + 6H_2O = \overset{8+}{OsO_4} + \overset{4+}{OsO_2} + 12HF$$

OsF_8 se dizolvă în apă dînd o soluție clară.

Prin încălzirea Ru în oxigen rezultă RuO_2, cristale albastre-negre. Dacă se topește un amestec de ($Ru + KOH + KClO_3$) se formează *rutenat de potasiu*, $K_2[RuO_4]$, cristale cu luciri verzi, dar soluția apoasă este roșie. Introducînd Cl_2 în soluția roșie de rutenat, rezultă *perrutenat*, $KRuO_4$, de culoare neagră. Dacă oxidarea cu Cl_2 este mai energică și în timp, se formează RuO_4, ace galbene volatile la temperatura obișnuită, cu miros caracteristic și p. t. 25°C. Lichidul galben rezultat prin topire, încălzit puțin mai sus de 100°, explodează. RuO_4 se descompune la lumină în RuO_2 negru și oxigen. RuO_4 este un oxidant energic, degajă Cl_2 din HCl concentrat, reducîndu-se la $RuCl_4$, care hidrolizează repede, dînd $RuCl_3(OH)$.

La încălzirea pulberii de Os în aer sau în oxigen se formează OsO_4, cristale slab galbene, p.t. 40°C și p. f. circa 100°C fără descompunere. OsO_4, volatil la temperatura camerii, are miros caracteristic, este toxic atacînd căile respiratorii și ochii.

Prin reducerea OsO_4, rezultă OsO_2, negru, insolubil în apă și acizi, dar la încălzire se oxidează la OsO_4, astfel că:

$$OsO_4 \rightleftarrows OsO_2 + O_2$$

OsO_4 se dizolvă în apă, alcool, eter. Soluția apoasă, numită *acid osmic*, se întrebuințează în histologie pentru colorarea unor părți componente ale celulei, deoarece sub acțiunea substanțelor organice se reduce la OsO_2 negru.

Dizolvat în KOH, formează $K_2[OsO_4(OH_2)]$. Reducînd soluții apoase cu alcool, se formează $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ de culoare violet închis mai puțin

stabil decît rutenatul de potasiu. În aer, osmiatul se oxidează uşor, degajînd OsO_4.

Clorocomplecşii de Ru sau Os, pot fi uneori preparaţi prin încălzirea pulberii metalice amestecată cu o clorură alcalină, în durent de clor, dar mai uşor se separă din soluţiile cloroacidului prin adăugare de clorură de amoniu sau clorură alcalină:

$$H_2[OsCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[OsCl_6] + 2HCl$$

Formarea acestui fel de sare de amoniu se utilizează frecvent pentru separarea şi purificarea metalelor platinice. Fluorocomplecşii Ru şi Os se pot obţine şi astfel:

$$RuCl_3 + 3KHF_2 = K_3[RuF_6] + 3HCl$$

$$2OsCl_4 + 2MCl + 6F_2 = 2M[OsF_6] + 5Cl_2$$

La ruteniu (III) există şi următorii clorocomplecşi:

$$[RuCl_4]^- , \quad [RuCl_5]^{2-}, \quad [RuCl_6]^{3-}, \quad [RuCl_7]^{4-}.$$

Dacă se evaporă pe baie de aburi o soluţie de $RuCl_3$ cu KCN se formează $K_4[Ru(CN)_6]$ în care avem Ru (II). Prin încălzirea unui compus cu stare de oxidare mai mare cu un ligand, are loc o reducere şi se obţine un complex în care metalul are o sarcină mai mică:

$$(NH_4)_2[\overset{4+}{Os}Br_6] \xrightarrow[270^\circ]{\text{dipiridil}} [\overset{2+}{Os}(dipy)_3]Br_2$$

Halogenurile de Ru(III) dau mai mulţi complecşi decît Os (III). Halogenurile de ruteniu reacţionează cu amoniacul şi formează hexammine şi acidopentammine:

$$RuCl_3 + 6NH_3 = [Ru(NH_3)_6]Cl_3 \xrightarrow[\text{fierbere}]{+HCl} [RuCl(NH_3)_5]Cl_2$$

Complecşii de Os (III) cu liganzi cu azot nu sînt obişnuiţi, totuşi s-au obţinut complecşii: $[Os(NH_3)_6]^{3+}$, $[OsBr(NH_3)_5]^{2+}$ şi $[Os(dipy)_3]^{3+}$. De la Ru şi Os se cunosc complecşi cu β-dicetone şi cu acid oxalic, cu care formează chelaţi, precum şi cu fosfine şi arsine. De exemplu: $[RuX_3(PR_3)_3]$ şi $[Os(diars)_2X_2]^+$.

21.5. DIADA 2. COMBINAŢIILE Rh şi Ir

Numele de *rodiu* s-a dedus din culoarea roz-roşie ale multora din combinaţiile sale, deoarece *rodeos* în greceşte înseamnă roş-roz. Tot aşa, după culoarea diferită şi variată a combinaţiilor sale, s-a dat numele celui de al doilea element din această diadă, de *iridiu*, în greceşte *iridios* înseamnă culorile curcubeului.

În sărurile simple, Rh este în majoritatea cazurilor trivalent, iar Ir prezintă mai ales starea de oxidare 3^+ și 4^+. În celelalte stări de oxidare, sărurile de Rh și Ir sînt nestabile, trecînd în autocomplecși, dar cu mai multă ușurință în acidocomplecși (tabela 77).

Tabela 77

Cîțiva compuși și ioni reprezentativi ai Rh și Ir în diferite stări de oxidare

	Rh	Ir
1−	$Rh(CO)_4^-$	−
0	$Rh_2(CO)_8$	$[Ir(NH_3)_5]$
1+ (d^8)	$[Rh_2(CO)_4Cl_2]$	$[IrClCO(PR_3)_2]$
2+ (d^7)	$[RhCL(dipy)_2]^+$; $[Rh(OCOR)_2]_2$	$[IrCl_2(NH_3)_4]$
3+ (d^6)	RhX_3(X=F, Cl, Br, I) $[RhX_6]^{3-}$ (X=F, Cl) Rh_2O_3; $Rh(OH)_3$; Rh_2S_3 $[Rh(H_2O)_6](ClO_4)_3$; $[RhCl_2en_2]^+$ $[Rh(dipy)_3]^{3+}$	IrX_3(X=F, Cl, Br, I) $[IrX_6]^{3-}$ (X=F, Cl) −; $Ir(OH)_3$; Ir_2S_3 −
4+ (d^5)	RhX_4; $[RhX_6]_2^-$ (X=F, Cl) −; RhS_2	IrX_4; $[IrX_6]^{2-}$ (X=F, Cl) IrO_2; IrS_2
5+ (d^4)	−	$[IrF_6]^-$
6+ (d^3)	RhF_6; $Xe^+[RhFc]_x^-$ (x = 1 sau 2)	IrF_6

Prin acțiunea halogenurilor asupra pulberilor de Rh sau Ir, se formează halogenurile respective. De exemplu, cu fluor rezultă ca produs principal RhF_3, roșie și probabil puțină RhF_4 (RhF_5), respectiv IrF_6, o masă galbenă cu p.t. 44°. Peste 44°C, IrF_6 se descompune în IrF_4 și F_2. Cu apa, IrF_6 hidrolizează:

$$IrF_6 + 5H_2O = Ir(OH)_4 + 6HF + {}^1/_2\,O_2$$

punînd în libertate oxigen. Dacă IrF_6 se amestecă cu Ir metalic și se încălzește, are loc reacția:

$$2IrF_6 + Ir = 3IrF_4 \xrightarrow{+H_2O} HF + Ir(OH)_4$$

violet, negru sau albastru, după condițiile de obținere.

IrF_4 este un lichid uleios, galben, dens, care hidrolizează cu apa:

$$IrF_4 + 4H_2O = Ir(OH)_4 + 4HF$$

La fel se obțin și clorurile $RhCl_3$ și $IrCl_3$. *Triclorura de rodiu anhidră* este roșie și nu se solvă în apă și acizi.

La temperaturi mai mari de 440°C, $RhCl_3$ se descompune în Rh și Cl_2. În mod asemănător se obțin $RhBr_3$ și RhI_3 sau încă:

$$RhCl_3 + 3KI = RhI_3 + 3KCl$$

Dacă pulberea de rodiu se amestecă cu NaCl și se încălzește în curent de clor, are loc reacția:

$$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 = 2Na_3[RhCl_6].$$

Prin adăugare de KCl la soluții de $Na_3[RhCl_6]$ se precipită $K_2[RhCl_5]$ cu Rh pentacoordinat.

Încălzind $IrCl_3$, pulbere măslinie, se descompune și formează mai întîi $IrCl_2$ brună, și mai departe, IrCl de culoare arămie. Prin încălzire sub presiune $IrCl_3 + Cl_2$ se formează $IrCl_4$, nestabilă și impură. $IrCl_4$ reacționează cu cloruri alcaline, dînd cloroiridați stabili:

$$IrCl_4 + 2MCl = M_2[IrCl_6]$$

Prin adăugare de hidroxizi alcalini la soluțiile sărurilor de rodiu, precipită $Rh(OH)_3.H_2O$ sau $Rh_2O_3.5H_2O$, de culoare galbenă, insolubil în apă, dar solubil în acizi.

Prin acțiunea HNO_3 asupra $Rh(OH)_3$ se formează azotatul $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ care prin încălzire dă Rh_2O_3. Aceasta se poate obține și prin arderea Rh metalic. Rh_2O_3 este o pulbere cenușie-neagră, cu rețea de corindon, insolubilă în acizi. Prin topirea Rh cu Na_2CO_3, se formează o pulbere brună care probabil că este RhO_2.

Prin reacțiunea dintre Ir, NaCl și Cl_2, la încălzire rezultă $Na_2[IrCl_6]$ care se reduce cu SO_2 la $Na_3[IrCl_6]$. Dacă la soluția acestui *cloroiridiat* (III) *de sodiu* se adaugă NaOH, și totodată se introduce și oxigen, se formează $Ir(OH)_4$. După condițiile de precipitare, produsul obținut este colorat în violet-indigo, violet, albastru închis sau negru. $Ir(OH)_4$ se solvă destul de ușor în acizi. $Ir(OH)_4$ este considerat ca un *oxid acvat* $IrO_2 \cdot 2H_2O$. Acest compus se poate obține și cînd soluția de $Na_2[IrCl_6]$ se fierbe cu bromat de sodiu la pH = 6. Hidroxidul de iridiu încălzit în atmosferă inertă la 500° formează IrO_2 negru.

Rodiu și iridiu formează *sulfuri* de tipul M_2S_3 cînd *triclorurile* respective se încălzesc în curent de H_2S. Din soluțiile sărurilor de Ir(IV) se precipită cu H_2S, *disulfura* IrS_2.

De asemenea se cunoaște RhS_2, precum și alte sulfuri cu diferite compoziții, ca și selenuri, telururi, depinzînd de condițiile de sinteză, ca și în cazul oxizilor.

S-au obținut *sulfații* $Rh_2(SO_4).14H_2O$ și $Ir_2(SO_4)_3.12\ H_2O$, care cu sulfații metalelor alcaline K, NH_4, Rb, Cs și Tl(I) dau *alauni* de culoare galbenă.

Combinațiile complexe ale Rh(III) și Ir(III) sînt numeroase, stabile și au număr de coordinație 6 cu structură octaedrică. Toate sînt diamagnetice. Se cunosc *acvocomplecși*, $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$; complecșii *cis*-$[RhCl_2en_2]^+$ au fost scindate în izomerii optici. S-au obținut complecșii $[Rh(dipy)_3]X_3$ în care X = Cl, Br, J, SCN, ClO_4, toți de culoare galbenă.

Rh(III) formează mai mulți *complecși anionici* care sînt mai stabili decît complecșii cationici sau neutrali.

În stare de oxidare 4+, formează complecși, mai ales halogenurile Rh(IV) și Ir(IV). S-au obținut și *hidrurocomplecși*. De exemplu, $[IrHCl_2(AsR_3)_3]$.

21.6. DIADA 3. COMBINAȚIILE Pd și Pt

Paladiul descoperit de Wollaston, în 1803, a primit numele său după planetoida *Pallas*, care fusese descoperită foarte puțin timp înainte.

Numele de *platină* este un diminutiv al cuvîntului spaniol *plata*, care înseamnă argint. Compușii reprezentativi sînt trecuți în tabela 78.

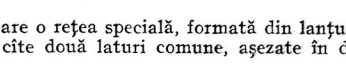
Tabela 78

Cîțiva compuși și ioni reprezentativi ai Pd și Pt în diferite stări de oxidare

	Pd	Pt
0	$[Pd(NCR)_2]$; $[Pd(PF_3)_4]$	$[Pt(PR_3)_4]$; $[Pt(NH_3)_6]$; $[Pten_2]$
2+ (d^8)	PdX_2(X=F, Cl, I) $[PdCl_4]^{2-}$; $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ $[Pd(CN)_4]^{2}$ PdO; PdS	PtX_2(X=Cl, Br, I) $[PtCl_4]^{2-}$; $[Pt(NO)Cl_5]^{2-}$ PtO; PtS
3+ (d^7)	PdF_3(?)	—
4+ (d^6)	$[PdX_6]^{2-}$(X=F, Cl) PdS_2	PtX_4(X=F, Cl, Br, I) $[PtX_6]^{2-}$ (X=F, Cl) $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$; $(PtCl_2en_2]^{2+}$ PtO_2; PtS_2
5+ (d^5)	—	PtF_5; $[PtF_6]^-$
6+ (d^4)	—	PtF_6; $PtOF_4X_2^+[PtF_6]_x^-$
	—	PtO_3 $O_2^+[PtF_6]^-$
8+ (d^2)	—	$Pt(CO)_2F_8$

Sărurile de Pd(II) se obțin din hidroxidul $Pd(OH)_2$ cu acizii respectivi. $PdCl_2$ se poate forma și prin acțiunea clorului asupra pulberii de paladiu, incandescentă. Din soluțiile apoase cristalizează $PdCl_2.2H_2O$. De asemenea din hidroxidul palados se pot obține $Pd(NO_3)_2$, $PdSO_4.2H_2O$, și altele. Toate aceste săruri sînt de culoare brună-roșietică, delicvescente în aer, hidrolizează în apă, sînt solubile numai în prezența acizilor respectivi. Soluțiile lor se reduc ușor la rece, rezultînd Pd metalic, pulbere neagră. Bazat pe această proprietate, soluții de $PdCl_2$ sînt utilizate ca reactiv indicator pentru CO.

$PdCl_2$ anhidră are o rețea specială, formată din lanțuri infinite de grupe $PdCl_4$ plane, cu cîte două laturi comune, așezate în dreptunghi aproape pătrat:



Pd(II) formează *complecși cationici* și *anionici* cu număr de coordinație 4: $[Pd(NH_3)_4]X_2$ și $M_2[PdCl_4]$. Cu ajutorul razelor X s-a stabilit că acești complecși au structura *plan-patrat* puțin alungit. Tot așa și $[PdCl_2(NH_3)_2]$.

Prin acțiunea fluorului asupra $PdCl_2$ la 200 °C, rezultă PdF_3, ca o pulbere neagră, care este mai stabilă decît PdF_2, dar nu se poate obține pură. PdF_3 are aceiași rețea cristalină ca și RhF_3 sau CoF_3.

Nu se cunosc săruri simple de Pd(IV), ci numai în anioni complecși, ceea ce deosebește Pd(IV) de Pt(IV). De exemplu, prin dizolvarea Pd în apă regală și adăugare de KCl se formează complexul hexacoordinat $K_2[PdCl_6]$; un exemplu de complex cationic cu Pd(IV) este $[PdCl_2Py_2]Cl_2 \cdot PdCl_4$ nu se cunoaște.

$$PdCl_2 + 2KBr = PdBr_2 + 2KCl.$$

În mod asemănător se obține și PdI_2.

Prin arderea Pt (fir sau foiță) în atmosferă de fluor și condensînd produsul rezultat într-un vas răcit cu azot lichid se formează PtF_6, o substanță volatilă cu p.t. 61° și p.f. 69 °C. Are acțiune oxidantă, chiar asupra oxigenului și xenonului, rezultînd compușii $O_2^+[PtF_6]^-$, respectiv $Xe^+[PtF_6]^-$ sau mai curînd $Xe^+[(PtF_6)_x]$ în care x = 1 sau 2. Combinații cu xenon se obțin și la Ru și Rh, adică $Xe(RuF_6)_x$ și $Xe(RhF_6)_x$.

PtF_4 se obține din elemente la 500 °C, rezultînd și PtF_2 ca produs secundar.

Prin încălzirea negrului de platină în curent de clor se formează $PtCl_2$, pulbere brună sau verde-cenușie, insolubilă în apă, solubilă în HCl, cînd se formează acidul *tetracloroplatinic*(II): $H_2[PtCl_4]$. Ionul complex $[PtCl_4]^{2-}$ are o structură plană (v. pag. 135).

Dizolvînd platină în apă regală și evaporînd soluția cu HCl conc., pentru a distruge complexul cu nitrosil, format la început, se poate cristaliza *acidul cloroplatinic*(IV): $H_2[PtCl_6].6H_2O$. Acesta încălzit în curent de Cl_2 la 370° dă $PtCl_4$ brun-roșie. $PtCl_4$ se dizolvă în apă, formînd *acidul complex* $H_2[PtCl_4(OH)_2]$, iar cu HCl reface $H_2[PtCl_6].6H_2O$. Din acest acid se poate obține $PtBr_4$ sau PtI_4, pe lîngă diferite săruri cu alți ioni metalici.

$$H_2[PtCl_6] + 4KI = PtI_4 + 4KCl + 2HCl$$

Dintre toți *cloro-complecșii*, numai cloroplatinații (II) și (IV) nu hidrolizează în soluții apoase la pH = 7. Ceilalți clorocomplecși ai metalelor platinice hidrolizează depunînd *oxizi-hidrați*. Sărurile de K^+ și NH_4^+ ale acidului hexacloroplatinic sînt foarte puțin solubile și de aceea se folosesc în chimia analitică.

Prin tratare cu MOH, sărurile acidului hexacloroplatinic trec în sărurile corespunzătoare *acidului hexahidroxiplatinic* $H_2[Pt(OH)_6]$, care se depune ca un precipitat alb, sub acțiunea acizilor minerali.

În general Pt formează un număr foarte mare de combinații complexe (anionice, cationice și neutrale), de diferite tipuri, în stările de oxidare 2+, 3+ și 6+, cu număr de coordinație 4 și 6.

De exemplu, dacă se încălzește $K_4[Fe(CN_6)]$ cu negru de platină și se extrage amestecul cu apă, se obține *tetracianoplatinatul (II) de potasiu*, $K_2[Pt(CN)_4].3H_2O$. Sarea de bariu corespunzătoare, $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$, prezintă o puternică fluorescență sub acțiunea razelor catodice, razelor X sau radiațiilor radioactive α, β, γ. De aceea se întrebuințează, întinsă în strat subțire, ca ecran care face vizibile aceste radiații.

Platina rezistă la HCl conc. apos, dar în prezență de KCl sau RbCl se formează cloroplatinați, insolubili. Tot așa, HCl gazos în prezență de KCl, reacționează cu platina și formează mai întîi $K_2[PtCl_4]$, care pe urmă disproporționează în Pt și $K_2[PtCl_6]$.

Complecșii de Pd(II) și Pt(II), cu configurație electronică d^8, sînt diamagnetici și obișnuit plan-pătrați (dsp^2). Ei dau complecșii cei mai stabili cu donorii P, As, S și Cl. Liganzii cu oxigen-donor formează puțini complecși stabili, dar există mai mulți complecși cu liganzi cu azot. Există și cîțiva complecși de Pt(II), hexacoordinați, cu structură octaedrică, cum sînt $[PtCl_5NO]^{2-}$ și $[PtCl(NO)(NH_3)_4]^{2+}$ în care avem NO^+.

Complecșii de Pt(IV) sînt invariabil octaedrici, într-un șir de ammine $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $[PtX(NH_3)_5]^{3+}$ pînă la $[PtX_6]^{2-}$, în care X = Cl, Br, SCN, NO_2, iar ca liganzi cu azot etilendiamina, hidrazina, hidroxilamina și mulți alții. Prin reducerea complecșilor cu halogeni se pot obține hidrurocomplecși, de exemplu, $[PtCl_2(PR_3)_2] \xrightarrow{+H} [PtHCl(PR_3)_2]$.

Ca agenți de reducere se folosește $Li(AlH_4)$ în soluție de tetrahidrofuran, sau H_3PO_2 în alcool, sau $NH_2.NH_2$ în apă.

Referitor la oxizii Pd și Pt, menționăm că se cunosc bine PdO, PtO și PtO_2.

PdO se formează prin oxidarea metalului încălzit potrivit sau prin deshidratarea $Pt(OH)_2$, rezultat prin hidroliza $Pd(NO_3)_2$ în soluție apoasă. Prin încălzirea oxidului palados hidratat, brun, se îndepărtează apa treptat, pînă la PdO negru, care nu se mai dizolvă în acizi.

Prin acțiunea KOH asupra $K_2[PdCl_6]$ rezultă un precipitat roșu, care ar fi $PdO_2\cdot xH_2O$; prin încălzire pierde oxigen și se formează tot PdO. Dacă se introduce ozon în soluție de $Pd(NO_3)_2$ se separă Pd_2O_3, o pulbere de culoarea ciocolatei, care la încălzire explodează. În HCl dezvoltă Cl_2, dar nu se solvă în HNO_3 sau H_2SO_4.

PtO este izomorf cu PdO și se poate obține prin încălzirea precaută a $Pt(OH)_2$, obținut din $H_2(PtCl_4]$ și NaOH, astfel:

$$Pt^{2+} + OH^- \longrightarrow Pt(OH)_2 \xrightarrow[\text{încălzire}]{-H_2O} PtO \xrightarrow{\text{încălzire}} PtO_2 + Pt$$

PtO_2 este destul de stabil și se obține în formă hidratată ca un precipitat brun-roșu, cînd se fierbe o soluție apoasă de $PtCl_4$ cu $Na_2CO_3.PtO_2.xH_2O$ este amfoter. Încălzit mai mult timp la 200°, devine insolubil în acizi. Încălzit la o temperatură mai ridicată se descompune. De fapt, peste 500°C., chiar în atmosferă de oxigen curat, nu mai este stabil nici un oxid al plati-

nei. Din PtO_2 redus cu hidrogen, la rece, rezultă *negru de platină*, cu o activitate catalitică deosebit de mare (catalizator de platină după Adams). În anumite condiţiuni ar exista şi alţi oxizi de Pd şi de Pt, dar nestabili, chiar la temperatura camerii.

Se cunosc şi sulfurile PdS, PdS_2, PtS şi PtS_2, obţinute fie prin topirea elementelor, fie prin acţiunea H_2S în soluţii de clorocomplecşi ai Pd sau Pt.

21.7. COMPUŞI ORGANOMETALICI

Aceşti compuşi se pot obţine prin procedeele generale de exemplu:

$$PtCl_4 + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3PtI \text{ cristale orange.}$$

$(CH_3)_3PtI$ este insolubilă în apă, nu este atacată de acizi concentraţi şi hidroxizi alcalini, dar reacţionează cu potasiu şi dă $Pt_2(CH_3)_6$:

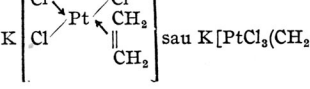
$$2(CH_3)_3PtI + 2K = (CH_3)_3Pt - Pt(CH_3)_3 + 2KI$$

Tetrametilplatina este tetrameră, $[(CH_3)_4Pt]_4$, cu o structură cubică, în care toţi atomii de Pt sînt coordinaţi octaedric de grupele metilice (fig. 97).

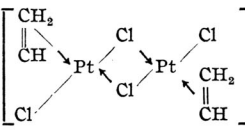
De asemenea *iodura de trimetilplatin* (IV), reacţionează cu alţi liganzi, rezultînd complecşi micşti:

$(CH_3)_3PtI$ + acac → $[(CH_3)_3Pt(acac)]_2$ dimer, sau încă şi $[(CH_3)_3Pt(dipy)(acac)]$ care este monomer.

Cu olefine şi acetilene, metalele platinice dau o serie de *complecşi* π. Reacţiile au loc uneori numai în amoniac lichid. Cîteva exemple:



sau $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)]$



$[PtCl_2(CH_2 = CH_2)]_2$

$K_2[Pd(CN)_4] + 2KC \equiv CR \rightarrow$

$\rightarrow K_2[Pd(CN)_2(C\equiv CR)_2] + 2KCN$

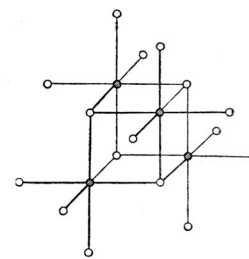
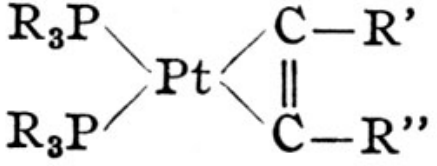


Fig. 97. Structura cubică a moleculei tetramere $[(CH_3)_4Pt]_4$.

Se obțin complecși asemănători și cu platina. De exemplu, în

$$[(R_3P)_2Pt(R^1C \equiv CR^2)]$$

există legături σ, M—C, la acetilenă:



Metalele platinice dau și *combinații ciclopentadienilice*, asemănătoare cu ferocenul, combinații stabile capabile de substituții aromatice, fără descompunere.

De exemplu $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Rh$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Os$ etc. Acești *bisciclopentadienil*. se pot reduce cu $NaBH_4$, rezultînd ionii $[(C_5H_5)_2Rh]^+$ sau $[(C_5H_5)_2Ir]^+$ ș.a

Capitolul 22

METALE DIN SUBGRUPA I SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Cu, Ag, Au

22.1. GENERALITĂȚI

Această grupă este formată din elementele : *cupru, argint* și *aur*. Structura lor electronică este redată în tabela 79.

Tabela 79

Structura electronică a Cu, Ag și Au

Elementul	K	L	M	N	O	P	Caracteristica
$_{29}$Cu	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^1$			[Ar] $3d^{10}4s^1$
$_{47}$Ag	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^1$		[Kr] $4d^{10}5s^1$
$_{79}$Au	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^1$	[Xe] $5d^{10}6s^1$
							$(n-1)d^{10}ns^1$

Elementele Cu, Ag și Au se aseamănă cu elementele alcaline, din grupa I principală, deoarece în unele combinații sînt și ele monovalente. Dar Cu, Ag și Au prezintă și stări de oxidare superioară. Argintul este cel mai stabil în stare de oxidare 1+ și numai excepțional apare bi- și trivalent. Numai aceste elemente, Cu, Ag și Au se pot combina cu valențe mai mari decît numărul grupei din care fac parte.

Spectrele acestor elemente sînt mult mai complexe, cuprinzînd mai mulți termeni (linii, benzi) decît spectrele metalelor alcaline, deoarece acești termeni provin din excitarea unor electroni de pe orbitalii $(n-1)d$ și nu numai a electronului ns^1, de pe ultimul strat periferic care este la fel alcătuit ca la metalele alcaline.

De aici rezultă că, la atomii de Cu, Ag și Au, la formarea combinațiilor pot participa și electroni din orbitalii $(n-1)d$, ca la toate celelalte metale tranziționale, deși orbitalii $(n-1)d$ apar ocupați complet cu 10 electroni. Cu toate acestea, substratul $(n-1)d$ nu este mai stabil, și se comportă ca la Ni și Pt, care au substratul $(n-1)d$ incomplet. Aceasta se poate înțe-

lege, admițînd că unul din cei doi electroni din orbitalul ns este atras în orbitalul (n — 1)*d*, pentru completarea numărului de electroni ai substratului *d*, la 10 electroni. Prin aceasta substratul *d* se stabilizează (deci energia sa descrește), iar energia substratului *s* următor crește și devine mai puțin stabil. În acest mod, energiile celor două substraturi, $(n - 1)d$ și ns, devin aproximativ egale. Atomul poate elimina astfel 2 și chiar 3 electroni.

Considerîndu-se liniile spectrale respective, rezultă că electronii $(n - 1)d$ din atomii de Cu și Au sînt mai labili decît cei din atomii de Ag. În consecință, Cu și Au pot forma ioni polivalenți mai ușor decît Ag. Energia de ionizare a electronului exterior (ns^1) este mai mare la Cu, Ag și Au decît la metalele alcaline (v. tab. 48 și 80). În realitate metalele alcaline ionizează mai ușor decît elementele Cu, Ag și Au, deci acestea din urmă sînt metale mai nobile.

Ionii Cu^{2+} și Ag^{2+} sînt paramagnetici, avînd în substratul $(n - 1)d$ cîte un electron necuplat.

Din punctul de vedere chimic, elementele din subgrupa I secundară se deosebesc mult de cele din subgrupa I principală, chiar dacă există o asemănare formală. De exemplu, *clorurile* CuCl, AgCl și AuCl sînt practic insolubile în apă, în opoziție cu solubilitatea clorurilor alcaline. *Sulfurile* Cu_2S, Ag_2S și Au_2S sînt de culoare neagră și insolubile, cele alcaline M_2^IS sînt incolore și solubile în apă. *Oxizii* Cu_2O, Ag_2O și Au_2O sînt colorați și foarte puțin solubili în apă; au un caracter foarte slab bazic și cu apa nu formează *hidroxizi*, așa cum formează oxizii metalelor alcaline, M_2O care sînt incolori și se dizolvă bine în apă. Afinitatea pentru oxigen a elementelor din grupa cuprului este foarte mică, cea a metalelor alcaline este mare și de aceea oxizii Cu, Ag și Au sînt foarte ușor reductibili. De exemplu, Ag_2O și Au_2O se descompun la o slabă încălzire degajînd oxigen. Oxizii metalelor alcaline se reduc foarte greu.

În seria tensiunilor electrochimice, metalele din subgrupa cuprului sînt așezate după hidrogen, iar metalele alcaline sînt chiar la începutul seriei.

În grupa cuprului, ca și în toate celelalte grupe secundare din sistemul periodic, caracterul electropozitiv al elementelor scade odată cu creșterea numărului de ordine. Deci Cu, Ag și Au au o tendință mică de a forma ioni pozitivi.

Multe din aceste deosebiri ce se observă între elementele grupei și subgrupei I, se explică și prin faptul că razele atomice și ionice sînt mici la Cu, Ag și Au și sînt mari la metalele alcaline, de exemplu:

K(2,38 Å)	Rb(2,53 Å)	Cs(2,72 Å)
Cu(1,28 Å)	Ag(1,43 Å)	Au(1,44 Å)

Aceasta explică, în primul rînd, deosebirile dintre elementele în stare metalică: p.t.° și p.f.° joase la metalele alcaline și înalte la Cu, Ag și Au; rezistența mecanică mică la primele și mare la ultimele. În al doilea rînd, raza ionică mică a cationilor elementelor Cu, Ag și Au determină tendința mare de a deforma învelișul de electroni al anionilor cu care vin în contact

(legături parțial covalente), de aici rezultă și insolubilitatea halogenurilor, oxizilor și sulfurilor elementelor din subgrupa cuprului. Tot datorită razelor ionice mici se manifestă și tendința mare a Cu, Ag și Au de a forma combinații complexe, în opoziția cu metalele alcaline.

22.2. ISTORIC

Cuprul este de fapt primul metal fabricat de către om în cantități mari și utilizat pentru scopuri practice. După unii istorici-arheologi, pe baza săpăturilor făcute la Suza și în ținuturile Sumeriene, rezultă că Ag și Au au fost cunoscute după Cu. Cuprul ar fi fost descoperit cu 6000 de ani î.e.n. de către un popor care trăia în Turchestan sau pe versantul sudic al Munților Caucaz. De aici a pătruns în Mesopotamia (5500 î.e.n.) și în Egipt (5000 î.e.n.). Pe la 3000 î.e.n. apare cupru în Creta, iar în Europa vestică mult mai tîrziu. Minereurile de cupru, folosite de popoarele antice, proveneau din Asia Mică și din insula Cipru. De la numele metalului fabricat în această insulă, numit *aescyprium* derivă cuvîntul latinesc *cuprum*.

Bronzul obținut pe la 2750 î.e.n. la Suza, un aliaj mai dur și mai rezistent decît cupru metalic, a constituit un progres tehnic important.

Totuși, dintre aceste metale, Cu, Ag și Au, se pare că aurul a putut fi cunoscut mai întîi de către om, fiind găsit în nisipul rîurilor, ca granule strălucitoare și dense. Argintul a fost cunoscut aproape în același timp cu aurul și cuprul.

22.3. STARE NATURALĂ

Cuprul se găsește destul de rar ca metal liber. Obișnuit însă se găsește sub formă de combinații mai ales ca sulfuri: *calcopirita*, $CuFeS_2$, *calcosina*, Cu_2S, *covelina* CuS, mai rar ca *oxizi*, *cuprit*, Cu_2O, sau *carbonați bazici*, *malahita*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ și *azurita*, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ș.a. Zăcăminte mari de minereuri de cupru se găsesc în Cipru, Spania, R. D. Germană, U.R.S.S. (Ural). S.U.A. În țara noastră se găsesc pirite cuprifere în Carpații Răsăriteni, în Munții Apuseni, Munții Drocea, în Carpații Sudici, Altîntepe în Dobrogea ș.a. Dar nu toate aceste zăcăminte au importanță economică.

Argintul și aurul se găsesc sub formă nativă, aproape totdeauna împreună. Ca minerale citățm *argentita*, Ag_2S, *pirargirita*, Ag_3SbS_3, dar mai ales ca *galenă argentiferă*, $PbS+Ag(Ag_2S)$, iar minerale de aur sînt foarte puține ca *telururi*; astfel este *sylvanita*, $AuAgTe_4$, apoi *hesita*, Ag_2Te, din zăcămintele de Au și Ag de la Săcărîmb și Baia de Arieș din Transilvania. În țara noastră, de fapt, minereurile de aur se află în două zone mari: *aur nativ* și *telururi* în zona Brad (Gura Barza, Băița, Zlatna, Roșia Montană, Baia de Arieș) și zăcăminte de *polisulfuri metalice* bogate în Au și Ag, în Zona Baia Mare. Prin producția sa de aur fin, **România ocupă** al doilea loc în Europa, după U.R.S.S.

Cele mai mari zăcăminte de aur se găsesc în Republica Sud Africană, Canada, S.U.A., Australia, U.R.S.S. (Ural, Siberia, Extremul Orient etc.).

22. 4. OBȚINERE

Minereurile conținînd sulfurile metalelor neferoase alături de pirită, cu 2—4% Cu, rareori mai mult, se concentrează prin flotație. Așa se procedează și în țara noastră la Deva, Baia Sprie, Zlatna și în alte localități miniere.

Pentru prelucrare, concentratele se prăjesc în aer:

$$2CuFeS, CuFeS_2 \xrightarrow[\text{oxidare parțială}]{O_2} Cu_2S + 2FeS + SO_2;$$

adăugînd SiO_2 are loc zgurificarea fierului:

$$Cu_2S + FeS + SiO_2 \xrightarrow{\text{zgurificare}} \underset{\text{(densitate mică)}}{FeSiO_3} + \underset{\text{(densitate mare)}}{Cu_2S}$$

Urmează un proces de oxidare și reducere a sulfurii cuproase, obținîndu-se cuprul brut:

$$Cu_2S \xrightarrow[\text{oxidare}]{\text{aer}} Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow[\text{reducere}]{\text{încălzire}} Cu + SO_2$$

Rafinarea cuprului brut se face prin retopire, dar mai ales prin electroliză cu anod solubil (anod din cupru brut, catod, o foaie de cupru curat, baia de electroliză conține $CuSO_4$, acidulată cu H_2SO_4). Cuprul electrolitic are o puritate mai mare decît 99,9% Cu. Așa se procedează la Baia Mare.

Nămolul depus sub anod conține Fe, Pb, Zn, Sb, Au, Ag ș.a. și se prelucrează pentru recuperarea Au și Ag.

Pentru *obținerea* Ag, se prăjește concentratul de galenă argentiferă și se reduce, obținîndu-se Pb + Ag, care sînt insolubile unul în altul în stare solidă. Se aplică mai departe *procedeul Parkes*: la aliajul (Pb + Ag) topit se adaugă 1—2% zinc. Plumbul și zincul se solvă reciproc numai peste 935°C. La temperatură mai joasă Zn se separă ca o spumă, în care se află înglobat tot argintul sub formă de cristale mixte. Prin topirea oxidantă a acestui aliaj, la 750°, zincul formează ZnO și se îndepărtează. Argintul brut se rafinează prin electroliză (anod din Ag brut, catod din Ag pur, electrolitul $AgNO_3 + HNO_3$).

Aurul se poate separa din nisipul aurifer sau din rocile silicioase pulverizate în concasoare, prin *procedeu hidrogravitativ*, aurul avînd densitate mare (19,3) (Se aplică la Roșia Montană).

Cînd aurul se află în granule foarte fine, atunci se reține prin amalgamare. (Se aplică la Brad).

Procedeul cianurării. Cînd Au și Ag se află fin disperați în roca silicioasă, roca se pulverizează foarte fin și se tratează cu o soluție de 0,1 — 0,2% NaCN sau KCN, sub agitare și suflare de aer. Au loc reacțiile următoare:

$$2Au + 4KCN + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2K[Au(CN)_2] + 2KOH.$$

Exact la fel reacționează și Ag, dar Ag_2S se dizolvă:

$$Ag_2S + 4KCN \rightleftarrows 2K[Ag(CN)_2] + K_2S.$$

Deplasarea spre stînga a echilibrului se împiedecă prin adăugarea unei cantități mici de sare de plumb ($Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$ insolubil) sau K_2S se oxidează cu aer la K_2SO_4 și astfel se împiedecă reacția reversibilă.

După filtrarea nămolului format din roca pulverizată insolubilă, din soluție se separă Au și Ag prin agitare cu pulbere de zinc:

$$2K[Au(CN)_2] + Zn = \underset{\text{solubil}}{K_2[Zn(CN)_4]} + 2Au$$

la fel reacționează $K[Ag(CN)_2]$ și se separă Ag.

Aurul brut, obținut după amalgamare sau cianurare, este topit mai întîi în creuzet de grafit și apoi se supune afinării.

Prin *procedeul cupelației*, plumbul îmbogățit în Ag(Au) se topește într-un cuptor în care se suflă aer la suprafața metalului topit. Plumbul se oxidează și PbO este îndepărtat. Rezultă astfel metalul prețios brut ce conține cca. 95% Ag(Au) și este supus rafinării. Argintul electrolitic conține 99,9% Ag, iar aurul afinat prin electroliză 99,98% Au (electroliza se face cu anod solubil din Au brut, catod o foiță de aur pur, electrolitul este $AuCl_3$ acidulat cu HCl).

În general Au se obține aliat cu Ag. Acest aliaj se tratează cu H_2SO_4 conc. și se încălzește. În aceste condiții se dizolvă numai Ag, oricare ar fi concentrația lui în aliaj. Acidul azotic, care se folosea mult înainte, pentru același scop, nu dizolvă argintul decît atunci cînd el constituia cel puțin 3/4 din aliaj. Altfel trebuia să se adauge mai întîi cantitatea necesară de argint, să se topească împreună, să se răcească și numai după aceasta să se atace cu acid azotic. Procedeul se numea *incvartație*.

22. 5. PROPRIETĂȚILE ȘI UTILIZĂRILE

Aceste metale se prezintă colorate caracteristic: roșu-arămiu la cupru, alb-strălucitor la argint și galben caracteristic la aur. Sînt puțin dure, foarte maleabile și au o conductibilitate termică și electrică deosebit de mari. Ag este cel mai bun conductor, aurul cel mai maleabil dintre toate metalele cunoscute. Din Au se pot obține foițe cu grosime de numai 0,14 microni, transparente verzi-albăstrui. O serie de constante fizice ale acestor metale sînt date în tabela 80.

Argintul și aurul rezistă la oxidare la orice temperatură și nu-și pierd luciul în aer uscat și fără H_2S. În aer uscat, cupru nu se combină cu oxigenul la temperatura obișnuită. În aer umed și cu CO_2 formează un carbonat bazic verde. Argintul și aurul sînt inerți față de aer, apă și CO_2. Cupru reacționează cu oxigenul la cald formînd CuO negru, care la 900° trece în Cu_2O, roșu. Aceste metale reacționează cu halogenii umezi, dar nu se combină direct cu N_2, H_2 și C. Indirect cupru formează combinații CuH, Cu_2C_2.

Nici unul din aceste metale nu se dizolvă în acizi diluați, ci numai în acizi oxidanți concentrați: Cu și Ag se dizolvă în acid azotic conc. sau în H_2SO_4 conc. la cald; Au se dizolvă în apă regală și apă de clor, formînd *acidul tetracloroauric* (III), $H[AuCl_4]$. Totuși este interesant să menționăm că atît cu

Tabela 80

Proprietățile fizice ale Cu, Ag, Au

	Cu	Ag	Au
Masa atomică	63,546	107,868	196,967
Stări de oxidare (cea mai frecventă)	1+, 2+, 3+ (2+)	1+, 2+, 3+ (1+)	1+, 3+ (3+)
Electronegativitate	1,9	1,9	2,4
Energia de ionizare (eV)			
I	7,72	7,87	9,22
II	20,29	22,0	20,1
III	36,83	39,7	30,5
Potențial redox E_0V			
M^+/M	+0,522	+0,799	+1,68
M^{2+}/M	+0,337	+1,39	—
M^{3+}/M	—	—	+1,42
Raza ionică M^+ (Å)	0,96	1,26	1,37
Raza atomică (Å)	1,28	1,43	1,44
Greut. specifică (g/cm³)	8,96	10,5	19,3
Volum atomic	7,1	10,3	10,2
p.t. °C	1083	960,8	1063
p.f. °C	2595	2210	2970
Rețea cristalină	c.f.c.	c.f.c.	c.f.c.
Răspîndire %	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

cît și Ag se dizolvă puțin în HCl conc. cu degajare de hidrogen, iar în această reacție nu se formează ionii normali Cu^{2+} și Ag^{2+}, ci ionii complecși $[\overset{I}{Cu}Cl_2]^-$ și $[\overset{I}{Ag}Cl_2]^-$, conform reacției de tipul:

$$Cu + 2HCl = H[\overset{I}{Cu}Cl_2] + {}^1/_2H_2$$

Cuprul se dizolvă și în soluții concentrate de NaCN, tot cu degajare de hidrogen:

$$Cu + 2CN^- + H.OH = [Cu(CN)_2]^- + OH^- + {}^1/_2H_2$$

S-a arătat la prepararea lor că Ag și Au se dizolvă în NaCN în prezența oxigenului din aer. În cazul cuprului, prin formarea complecsului cianic, concentrația ionilor de Cu^+ este atît de mult micșorată, încît potențialul cuprului crește peste cel al hidrogenului.

II
Cu ozon, argintul formează *peroxid* Ag_2O_2 sau AgO. În stare topită însă, Ag absoarbe cantități mari de oxigen pe care îl cedează la solidificare, cu vehemență, împroșcînd. Ag are mare afinitate pentru sulf; cu H_2S dă Ag_2S și se înnegrește (*reacția Heparului*). La reducerea sărurilor obișnuite de Cu^{2+} și Au^{3+} se formează metale. Din soluțiile de acid cloroauric, se precipită Au cu toate celelalte metale și cu mulți ioni [Fe^{2+}, Sn^{2+}, SO_3^{2-}, NO_2^- ...) și alți reducător (aldehida formică, hidroxilamină, hidrazină, acid tartric, acid oxalic ș.a.).

În compușii simpli ai metalelor Cu, Ag și Au în stare de oxidare 1+, legăturile sînt mai ales covalente. Compușii solubili în apă, cu excepția AgF, formează ioni complecși solubili, cum sînt $[Cu(CN)_2]^-$, $[Cu(CN_4)]^{3-}$, $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$, $[Au(CN)_2]^-$, soluțiile lor fiind totdeauna incolore. În acești ioni 1+ substratul ($n-1)d^{10}$ este complet și liganzii tind să se aranjeze linear. Dintre aceste elemente, în special cupru ca ion Cu^{2+} apare în foarte mulți complecși. La acești ioni, configurația electronică ($n-1)d^9$ favorizează structura plan-pătrată, cu patru liganzi în plan, dar și aceea a unui octaedru deformat, cînd se leagă încă doi liganzi, deasupra și dedesubtul planului primilor patru liganzi.

Comparînd energiile de hidratare, se constată că energia de hidratare a ionilor de Cu^{2+} este mult mai mare decît a ionilor de Cu^+, de aceea ionul de Cu^{2+} hidratat este mult mai stabil în soluții apoase. Din aceste motive compușii de Cu(I) ca și cei de Au(I), solubili, în soluții apoase se disproporționează:

$$2Cu^+(aq) = Cu + Cu^{2+}(aq)$$

$$3Au^+(aq) = 2Au + Au^{3+}(aq)$$

Utilizările acestor metale sînt multiple.

Cupru se întrebuințează la construcțiile de mașini, aparate și ustensile industriale și casnice, conductori electrici, table etc. și foarte numeroase și diferite aliaje, folosite pentru aceleași scopuri tehnice. Aliaje cu nichel, aliaje cu zinc, numite *alame*, (alamă roșie cu $> 80\%$ Cu, alamă galbenă cu 20—40% Zn, alamă albă cu $\geqslant 80\%$ Zn).

Bronzurile sînt aliaje de Cu—Sn în diferite proporții (bronz de clopote cu pînă la 25% Sn, bronz de monete cu 4% Sn și 1% Zn, bronz de statui cu 4—8% Sn, puțin Zn și Pb, bronz de aluminiu, de fosfor, de siliciu etc.).

Argintul și aurul au fost utilizate mai ales pentru obiecte de podoabă (bijuterii) sau ca bază pentru monetele și biletele de Bancă, sau chiar pentru baterea monetelor. În toate cazurile Ag și Au se aliază cu Cu, care mărește duritatea lor fără a le schimba culoarea. Din argint se fac obiecte uzuale, instrumente medicale, aparate chimice, pentru argintarea superficială a obiectelor din metale sau aliaje mai puțin rezistente la coroziune, de asemenea pentru fabricarea oglinzilor și în industria fotografică etc.

Aurul se întrebuințează pentru aurire, la aparate fizice, pentru paratrăznete, dentistică ș.a.

Argintul și aurul formează rezerva băncilor naționale ca bază de metale prețioase pentru monezi sau hîrtii bancare. Puritatea lor se consideră în miimi pentru argint (cîte părți dintr-o mie este argint)sau în carate pentru aur. Aurul curat este socotit că are 24 de carate (1 carat = 41,60 miimi în greutate). De exemplu, aurul de 18 carate conține 18 părți aur din 24 părți aliaj, sau 750 miimi, aurul de 14 carate, cel utilizat în mod obișnuit, conține 585 miimi aur curat, restul cupru sau argint și cupru.

22. 6. COMBINAȚIILE Cu, Ag, Au

22.6.1. **Halogenuri**

Monohalogenurile de Cu și Ag, cu excepția AgF, sînt aproape insolubile în solvenți polari. În soluții se află cantități foarte mici de Cu^+ sau mulți ioni complecși solubili $[CuX_2]^-$, cu număr de coordinație doi. În ionul complex $[Cu(CN)_4]^{3-}$ numărul de coordinație este 4, cei 4NC$^-$ sînt aranjați tetraedric în jurul ionului Cu^+. Structura halogenurilor de Cu(I) este asemănătoare cu cea a blendei (ZnS). Halogenurile de Cu^+ au legături mai mult covalente.

Din Ag_2O și HF se formează AgF, de culoare albă, solubilă în apă, care cu HF formează complexul $H[AgF_2]$. Numai această halogenură de argint formează un hidrat, $AgF.H_2O$.

Celelalte halogenuri, AgCl, AgBr și AgI sînt substanțe cu aspect brînzos (caseos), practic insolubile în apă, dar AgCl se solvă în amoniac diluat, AgBr în amoniac concentrat, iar AgI nu se dizolvă nici în amoniac concentrat. Solubilizarea clorurii se datorește formării ionilor complecși $[Ag(NH_3)_2]^+$. Toate aceste halogenuri de argint se solvă în soluții de NaCN, formînd $[Ag(CN)_2]^-M^+$ solubil. AgCl se solvă puțin în HCl sau MCl, dînd $H[AgCl_2]$ sau $M[AgCl_2]$. În suspensie în soluție apoasă AgCl cu Zn, este deslocuit argintul: $2AgCl + Zn = 2Ag + Zn^{2+} + 2Cl^-$. Pe această proprietate se bazează separarea Ag din aliajele sale. Aliajul se dizolvă în HNO_3, în soluție se precipită AgCl, care apoi se deplasează cu Zn. Culoarea slab galbenă a AgBr și galbenă a AgI se datorește deformării ionice și creșterii caracterului covalent.

AgF, AgCl și AgBr cristalizează ca și NaCl, însă AgI se prezintă în două modificații cristaline: β-AgI hexagonală stabilă pînă la 146°C și α-AgI, care la temperatură ridicată are o conductibilitate electrică deosebit de mare. Aceasta s-ar explica prin aceea că în forma α-AgI, ionii de I^-, cu volum mare, formează o rețea compactă, prin golurile căreia ionii de Ag^+ se pot mișca liber și se comportă ca și cum AgI ar fi în stare lichidă, de aici conductibilitatea excepțională peste temperatura de 146°C.

Fluorura de Au(I) nu se cunoaște, iar AuCl, AuBr și AuI nu sînt prea stabile termic și stabilitatea lor scade de la clorură spre iodură, care este

o combinație endotermică. AuCl și AuBr în apă se transformă în *trihalogenuri* și metal. Sub acțiunea luminei, halogenurile de argint se descompun în elemente, proprietate ce stă la baza fotografiei.

Prin acțiunea fluorului asupra Cu rezultă CuF_2, care este un compus ionic. $CuCl_2.2H_2O$ se obține din CuO și HCl.

$$CuCl_2.2H_2O \xrightarrow[HCl\ gaz]{150^\circ} CuCl_2 \text{ anhidră.}$$

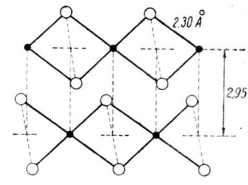


Fig. 98. Structura $CuCl_2$ anhidre.

$CuCl_2$ anhidră, și la fel și $CuBr_2$, au o structură în lanțuri învecinate, alternînd atomii de Cu cu doi atomi de clor (fig. 98). $CuCl_2.2H_2O$ are o structură octaedrică deformată; distanțele între Cu—Cl și Cu—O arată că predomină covalențele. $CuCl_2$ este brună și higroscopică. $CuCl_2.2H_2O$ este solubilă în apă și alcool. Soluția apoasă concentrată este brună și conține un *autocomplex*, un *dimer*, $Cu[CuCl_4]$. Prin diluare, soluția brună devine verde, apoi albastră, datorită ionilor $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Prin acțiunea fluorului asupra argintului se formează AgF_2 de culoare neagră, destul de stabilă. Este utilizată ca agent de fluorurare.

Aur dizolvat în apă regală și evaporînd soluția se obține $H[AuCl_4].3H_2O$ galben. Prin încălzire, dă mai întîi $AuCl_3$ roșie, apoi AuCl galbenă și final Au. În stare de vapori *triclorura de aur* este dimeră, Au_2Cl_6 cu structură coplanară, ca Al_2Cl_6.

Dizolvată în apă:

$$AlCl_3 + H_2O = H_2[AuOCl_3]$$

formează o soluție roșie-brună de *acid oxocloroauric* sau *hidroxocloroauric* $H[Au(OH)Cl_3]$.

22.6.2. Oxizii și sărurile oxiacizilor

Oxidul cupros, Cu_2O roșu, se formează din soluțiile sărurilor de cupru (II), alcalinizate și cu un reducător (glucoză, hidrazină ...); la început precipitatul este galben, dar prin încălzire trece în roșu. Cu_2O, insolubil în apă, se solvă în soluție amoniacală formînd complexul $[Cu(NH_3)_2](OH)$, soluția fiind incoloră. La aer se albăstrește.

Oxidul de argint, Ag_2O, izomorf cu Cu_2O, se obține ca un precipitat brun-negru.

$$Ag^+ + OH^- \rightarrow Ag(OH) \rightarrow Ag_2O \xrightarrow{300^\circ} Ag + O$$

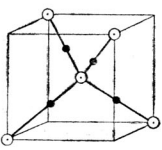


Fig. 99. Structura oxizilor Ag_2O sau Cu_2O.

Suspensia în apă de Ag_2O, are reacție bazică, ceea ce înseamnă că în soluție există AgOH, deși nu se poate izola. Ag_2O este un oxidant: $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$, iar cu amoniacul reacționează ca și Cu_2O, adică:

$$Ag_2O + NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2](OH).$$

Din soluții amoniacale de Ag_2O, prin ședere se depune un precipitat brun-negru, *nitrura de argint*, Ag_3N, care este extrem de explozivă, chiar în stare umedă.

Oxizii Cu_2O și Ag_2O sînt formați dintr-o rețea neobișnuită, cubică centrată formată din atomii de oxigen, iar atomii de Cu(Ag) sînt așezați tetraedric în jurul atomilor de oxigen. (fig 99) *Oxid de* Au(I) nu se cunoaște.

Prin calcinarea în aer a Cu, $CuCO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, se obține CuO negru, care se descompune la 1000 °C în Cu și oxigen. În curent de hidrogen:

$$CuO + H_2 \xrightarrow{250°C} Cu + H_2O\,;\quad 4CuO \xrightarrow{900°} 2Cu_2O + O_2$$

Săruri de Cu(II) cu MOH formează $Cu(OH)_2$, precipitat gelatinos albastru, amfoter, care prin încălzire, chiar în soluție apoasă, trece în $(CuO)_4.H_2O$ negru. Iar prin reacție cu amoniac:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

se formează o soluție albastră intens, care are proprietatea de a dizolva celuloza, utilizată sub numele de *reactivul lui Schweizer*. Acest complex rezultă și de la cupru metalic în prezența de oxigen din aer:

$$Cu + NH_3 + H_2O + O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

AgO rezultă prin oxidare anodică a Ag^+ sau din Ag_2O și ozon. Oxidul de argint (II) este o pulbere neagră solubilă în acizi tari, $HClO_4$.

În timpul electrolizei unei soluții de 10% $AgNO_3$, se separă la anod cristale negre de Ag_2O_3, care fierte cu apă formează AgO. Atît Ag_2O_3 solid cît și soluție de AgO în HNO_3 conc. de culoare roșie închis, sînt paramagnetice, ceea ce se datorește prezenței Ag^{2+} cu structura $4d^9$.

Soluțiile de AgO se descompun ușor în alți acizi oxidanți decît acidul azotic. Soluții de ioni Ag^{2+} în acid azotic sînt agenți puternici de oxidare, deoarece potențialul redox Ag^{2+}/Ag^+ este mare, 1,98 volți.

Prin oxidare anodică a $AgNO_3$ în prezență de piridină sau dipiridil, se obține $[Ag(Py)_4](NO_3)_2$ roș-portocaliu și respectiv $[Ag(dipy)_2]X_2$, în care $X = NO_3$, HSO_4, ClO_4, $^1/_2S_2O_8$. Acești complecși sînt mult mai stabili decît AgO.

Oxid de Au(I) nu se cunoaște, dar dacă se tratează o soluție de $H[AuCl_4]$ cu NaOH sau MgO se formează $Au(OH)_3$, care, prin uscare pe P_2O_5, dă AuO(OH) o pulbere brună, cu caracter amfoter. Totuși caracterul acid predomină, de aceea se și numește *acid auric*, care cu hidroxizi alcalini dă *aurați*, cum ar fi $K[AuO_2].3H_2O$, ce se pot separa din soluție.

Dintre sărurile *oxiacizilor* cu aceste elemente metalice menționăm cîteva. Prin acțiunea sulfatului de metil asupra Cu_2O rezultă *sulfatul* de Cu(I):

$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 = Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

care se descompune imediat, $Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$, prin disproporționare. Cu^+ se stabilizează prin complexare, cum ar fi $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ incolor, care rezultă cînd se adaugă alcool la o soluție de Cu_2O în soluție apoasă de $(NH_4)_2SO_4$ și NH_3.

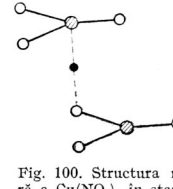


Fig. 100. Structura moleculară a $Cu(NO_3)_2$ în stare de vapori.

În *sulfatul de cupru*(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $4H_2O$ sînt coordinate în jurul Cu^{2+}, iar o mol.H_2O este legată prin punți de hidrogen de ionii octaedrici SO_4^{2-}. Prin încălzire pierde treptat apa și devine alb:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 3H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{>220^\circ} CuSO_4.$$

Dintr-o soluție de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, suprasaturată cu NH_3, se cristalizează complexul $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, de culoare albastru închis, în formă de prizme rombice, transparente. Aceeași substanță se formează și atunci cînd NH_3 acționează asupra $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ solid. Deci $4NH_3$ înlocuiește $4H_2O$. La fel se poate proceda și cu piridina rezultînd $[CuPy_4]SO_4 \cdot H_2O$ (G. S p a c u).

Se cunosc $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ și $Cu(NO_3)_2$.

Azotatul de cupru anhidru are o structură oarecum *„sandwich"* cu atomul de Cu între planurile grupărilor NO_3^- (fig. 100).

Interesant pentru proprietățile sale magnetice este *acetatul de cupru monohidrat*, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Momentul său magnetic descrește pe măsură ce scade temperatura, datorită probabil existenței unui echilibru dependent de temperatură între configurația diamagnetică $3d^{10}$ și cea paramagnetică $3d^9$, unde orbitalii $d_{x^2-y^2}$ care stau față în față se suprapun parțial, dînd o legătură Cu—Cu, mult mai slabă decît cele σ și π, avînd o energie de aproximativ 1 Kcal/mol. Structura sa este ca cea reprezentată în figura 93, fiind asemănătoare cu $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$.

Fiecare atom de cupru se află în centrul unui octaedru, în care patru vîrfuri sînt ocupate de 4 atomi de oxigen; al cincilea vîrf este ocupat de o moleculă de apă, iar al șaselea vîrf de celălalt atom de cupru, în așa fel încît cele două octaedre se întrepătrund. Legătura între atomii de cupru se realizează prin orbitalii $3d$ formînd o așa-numită legătură δ.

În acest complex dimer, moleculele de apă se pot înlocui cu liganzi organici cu N, atom donor. C. M a c a r o v i c i și G. S c h m i d t au obținut substituția moleculelor de apă cu benzidină, $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ (fig. 101).

Sub acțiunea carbonaților alcalini ionii Cu^{2+} dau *carbonat bazic*, iar Ag^+, *carbonat normal* Ag_2CO_3. Dintre sărurile acizilor oxigenați cu aurul, ceva

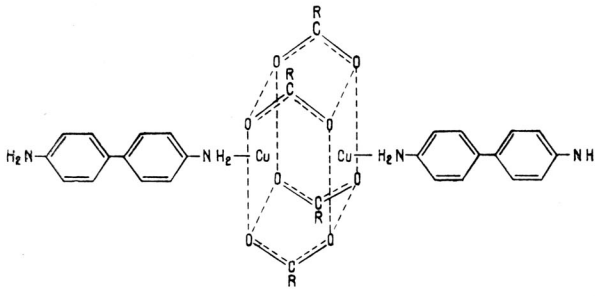


Fig. 101. Structura complexului $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Bzd_2$.

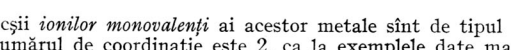
mai stabil este *seleniatul*, $Au_2(SeO_4)_3$, cristalizat dintr-o soluție de aur în acid selenic cald.

Se cunosc *sulfuri* de la Cu, Ag și Au în stare de oxidare 1+ : Cu_2S, Ag_2S și Au_2S sau CuS, insolubilă în HCl și Au_2S_3, care se hidrolizează în apă.

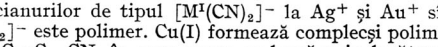
22.6.3. Combinații complexe

Complecșii *ionilor monovalenți* ai acestor metale sînt de tipul $M[CuX_2]$ în care numărul de coordinație este 2, ca la exemplele date mai înainte. Monohalogenurile de Cu, Ag și Au pot da complecși cu diferiți alți liganzi: alchilamine, piridina, fosfina simplă și substituită, cu arsine. De exemplu $(H_3P)CuI$, $(R_2P)CuI$, $(R_3As)CuI$, care în benzen sînt *tetrameri*. La fel și la Ag, dar $(R_3P)AuCl$ s-a dovedit a fi monomer.

Cu(I) și Ag(I) formează complecși cu 1, 2, 3 sau 4 molecule de tiouree dar Au(I) formează două serii de compuși, de exemplu cu etilentiouree:



În cazul cianurilor de tipul $[M^I(CN)_2]^-$ la Ag^+ și Au^+ sînt monomeri, dar $[Cu(CN)_2]^-$ este polimer. Cu(I) formează complecși polimeri și cu nitrilalchine, $R-C\equiv C-CN$, în care cupru se leagă prin legătura π. Tiocianatul de Cu(I) cu Py dă un polimer $[Cu(SCN)Py]_n$, după cum a arătat C. Gh. Macarovici și Rodica Micu-Semeniuc:



În cazul *ionilor bivalenți* la Cu(II) se obțin complecși de tipul $M_2^I[CuCl_4] \cdot xH_2O$ ($x = 0, 1, 2 \ldots$). În complexul $Cs_2[CuCl_4]$, anionul $[CuCl_4]^{2-}$ are configurația unui tetraedru turtit, dar spectrul acestui complex solid și în soluție diferă, probabil datorită hidratării anionului care revine la o configurație planară.

Complexul $Cs[CuCl_3]$ este format din ioni de Cs^+ și ioni $(CuCl_3^{2-})_n$ așezați în lanț infinit și în spirală. Dar Cu(II) formează foarte numeroși complecși cu liganzi cu azot, tetracoordinați și hexacoordinați, ultimii fiind mai puțin stabili decît primii. Exemple: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cuen_2]^{2+}$, $[Cuen_3]^{2+}$, $[Cu(dipy)_2]^{2+}$, $[Cu(dipy)_3]^{2+}$ etc. și alți complecși interni-chelați cu glicocol, β-dicetone, β-cetoesteri, acid salicilic ș.a.

Prin oxidarea Ag^+ cu persulfat în prezență de piridină sau dipiridil, rezultă complecși ai Ag(II) de forma $[AgPy_4]S_2O_8$, analogi și izomorfi cu cei ai Cu(II), care au o geometrie plan-pătrată. Nu se cunosc complecși ai Au(II).

Complecșii *ionilor trivalenți* la Cu(III) și Ag(III) sînt mai puțin numeroși. S-a obținut complexul $K_3[CuF_6]$ cu numărul de coordinație cel mai mare, cu geometrie octaedrică. Momentul paramagnetic măsurat corespunde la doi electroni neîmperechiați. Se cunoaște $KCuO_2$ cu Cu(III) și $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$. Prin oxidare Ag^+ cu persulfat în soluții puternic bazice conținînd periodat, se obține complexul $K_6H[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$. Prin încălzirea unui amestec de AgF cu KF în curent de fluor se obține complexul cu Ag(III) de forma $K[AgF_4]$.

Liganzi bidentați cu atomi donori N, P și As formează complecși cu Au(III) cu număr de coordinație 4, 5 sau 6.

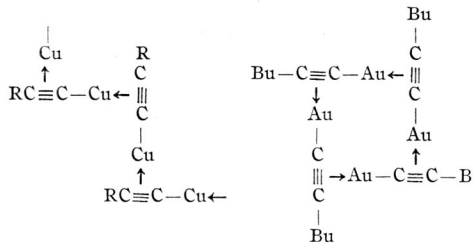
De exemplu, $[Au(diars)_2]^{3+}$, planar tetracoordinat, $[Au(diars)_2I]^{2+}$, pentacoordinat cu geometrie bipiramidă triunghiulară și $[Au(diars)_2I_2]^+$, hexacoordinat, octaedric.

22.6.4. Complecși π și combinații organometalice

Clorura de Cu(I) în soluție de HCl concentrat absoarbe acetilenă și formează combinații de tipul $[CuCl \cdot C_2H_2]$ și $[CuCl_2C_2H_2]^-$. Unii compuși de acest fel servesc drept catalizatori la obținerea polimerilor vinilacetilenici, policlorurii de vinil sau acrilonitrili.

Tratînd o soluție de ammină de Cu cu acetilene care conțin grupa $HC{\equiv}C-$, rezultă precipitate roșii sau galbene, insolubile în dizolvanți cu care acestea nu reacționează. Acetilena însăși dă compusul $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ (acetilură de Cu), roșu, după cum și Ag^+ dă acetilura respectivă, anhidră, Ag_2C_2, precipitat galben la început. Aceste acetiluri exploadează ușor la lovire sau încălzire.

Stabilitatea termică și insolubilitatea complecșilor R—C≡C—Cu, a făcut să se considere o polimerizare prin legături π:



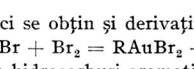
Astfel este și $[CH_3—C\equiv C—CuP(C_2H_5)_3]_3$ obținută prin dizolvarea Cu-propenil în soluție de trietilfosfină în toluen. Probabil un polimer ciclic.

Atît cu Ag(I) cît și cu Au(I) se obțin compuși de tipul $[(C_2H_5)_3PAgC\equiv C]\cdot C_6H_5]_2$ în care se află legături π între Ag, respectiv Au și tripla legătură, fiind monomeri. Dar *butil complexul de aur*, $t\text{-}C_4H_9C\equiv C.Au$, este tetramer.

Aur alchilii au fost printre primii compuși organometalici care s-au obținut formînd legătura σ între Au—C. Utilizînd reactivi Grignard se pot obține derivați organometalici, astfel:

$$AuX_3 + 2RMgX = R_2AuX + 2MgX_2$$

în care X = Cl^-, Br^-, CN^-, SO_4^{2-} etc. Acești compuși sînt solubili în solvenți organici, dar insolubili în apă. În general, moleculele lor sînt dimere cu legături de halogen în punte:



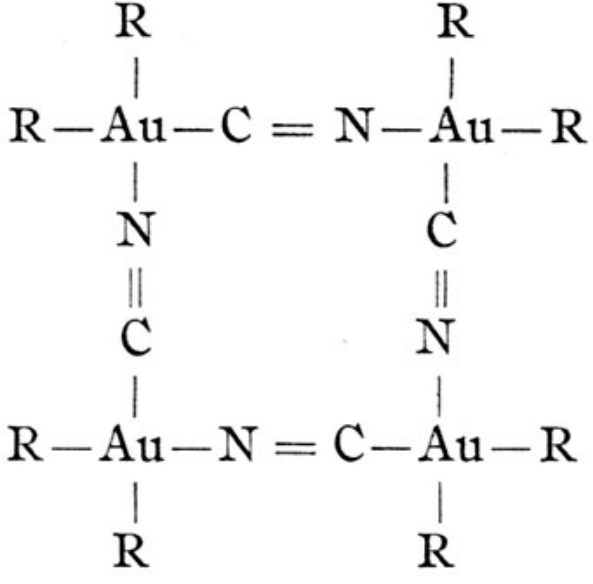
Din derivații dialchilici se obțin și derivații monoalchilici:

$$R_2AuBr + Br_2 = RAuBr_2 + RBr$$

Prin dizolvarea $AuCl_3$ în hidrocarburi aromatice se pot obține și compuși organometalici cu aril:

$$AuCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5AuCl_2 + HCl$$

Interesanți sînt alchilcianurile de aur, R_2AuCN, care au molecula tetrameră, astfel:



Prin scindarea complecșilor cu fosfine terțiare, $[(CH_3)_3P]Au(CH_3)_3$ se poate obține complecși ca $[(CH_3)_3Au]_2$en.

METALE DIN SUBGRUPA A II-A SECUNDARĂ DIN SISTEMUL PERIODIC Zn, Cd, Hg

23.1 GENERALITĂȚI

Elementele *zinc*, *cadmiu* și *mercur* care formează subgrupa a II-a secundară, au în stratul exterior cîte doi electroni (tabela 80). Numai acești $2e^-$ participă la legături chimice, în consecință sînt maxim *bivalente* (electrovalență sau covalență). Stratul de valență este precedat de un strat inert de 18 electroni, care nu participă la reacțiile chimice, ca și stratul penultim de 8 electroni de la elementele din grupa a II-a principală. Prin aceasta elementele Zn, Cd și Hg se deosebesc de elementele din subgrupa I vecină (Cu, Ag, Au), deoarece orbitalii substratului $(n-1)d$ ($3d$, $4d$ sau $5d$) care conțin $10e^-$ sînt complet ocupați, nu mai participă la formarea combinațiilor pentru a mări valența peste 2. Aceasta se datorește faptului că sarcina lor nucleară este mai mare cu o unitate decît la elementele din subgrupa precedentă. Eliminarea unui al treilea electron din substratul $(n-1)d$, complet ocupat, necesită o energie prea mare, de aceea substratul $(n-1)d$ este foarte stabil la aceste elemente.

Datorită acestei structuri a învelișului de electroni, ionii Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+} în general sînt incolori și diamagnetici. Zn, Cd și Hg se caracterizează prin puncte de topire joase, care descresc de la Zn spre Hg. Mercurul are p.t.^{0} și p.f.^{0} cele mai joase, ca o consecință a tendinței reduse a celor 2 electroni de valență de a forma legături metalice. Mercurul are caracter de metal seminobil, el fiind situat în seria tensiunilor după H_2, dar înaintea Au, elementul vecin în sistemul periodic.

Tabela 80

Structura electronică a Zn, Cd și Hg

	K	L	M	N	O	P	
$_{30}Zn$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6s^{10}$	$4s^2$			$[Ar]3d^{10}4s^2$
$_{48}Cd$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}$	$5s^2$		$[Kr]4d^{10}5s^2$
$_{80}Hg$	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6d^{10}$	$4s^2p^6d^{10}f^{14}$	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
							$(n-1)d^{10}ns^2$

Zincul și cadmiul prezintă unele asemănări cu elementele din subgrupa a II-a principală; datorită potențialului lor negativ, au o tendință accentuată de a forma ioni. Se aseamănă mai ales cu Mg, iar sulfatul de magneziu și cei de Zn și Cd sînt izomorfi.

Zn, Cd și Hg au o afinitate față de O_2 mult mai mare decît elementele din subgrupa I-a (Cu, Ag, Au), dar mai mică decît cele din subgrupa a III-a principală (Al, Ga, In, Tl).

Oxizii acestor elemente sînt colorați (ZnO este galben la cald), ca și la cele mai multe metale grele. Sulfurile de asemenea sînt colorate cu excepția ZnS, și insolubile în apă, spre deosebire de sulfurile metalelor alcalinopămîntoase. Zn și Cd formează combinații în majoritatea lor ionice. Hg însă formează foarte multe combinații covalente. Complecșii acestor elemente nu sînt prea stabili și prezintă numerele de coordinație 2, 4(5), 6.

23.2 ISTORIC

Zincul a fost cunoscut în vremurile vechi în China și India. Homer menționează *alama* un aliaj de Cu și Zn. Prepararea zincului s-a început abia spre sfîrșitul secolului al XVIII-lea.

Cadmiu a fost descoperit în 1817, de Stromeyer, într-un carbonat de zinc, și de Hermann, într-un oxid de zinc, a cărui soluție tratată cu H_2S în loc de un precipitat alb, a format un precipitat galben. Numele de *cadmiu* se datorește faptului că el se găsește adesea în ZnO pe care vechii greci îl numeau *Kadmeia*.

Mercurul și obținerea lui din cinabru (HgS roșie) se cunoștea încă de vechii greci și romani. Încă de la sfîrșitul secolului al VI-lea, mercurul se folosea pentru obținerea aurului din minereurile aurifere.

Alchimiștii considerau mercurul ca un component al tuturor metalelor. Ei presupuneau și credeau că schimbarea conținutului în mercur ar face posibilă schimbarea unui metal în altul.

23.3. STARE NATURALĂ

Principalul mineral de zinc este *blenda* ZnS, care însoțește adesea *galena* (PbS); apoi un amestec de $ZnCO_3$ și Zn_2SiO_4 numit *calamină*. Zincul se găsește pe toate continentele și se extrage aproape în toate țările. În Republica Socialistă România se găsesc minereuri de zinc la Băița (Bihor), Valea Roșie, Văratec, Capnic, Băiuț (Baia Mare) și în Munții Rodnei.

Combinații de cadmiu pure se găsesc foarte rar. În mod obișnuit cadmiu însoțește zincul în blendă și în calamină, care conțin mai totdeauna și CdS.

Mercurul se găsește uneori în stare nativă, sub formă de picături în roci, dar mai ales sub formă de *cinabru*, HgS, care se exploatează din minele din Spania, Asia Mică, Mexic, S.U.A., U.R.S.S. La noi în țară se găsesc minereuri cu mercur, în Munții Apuseni, la Valea Dosului, lîngă Zlatna.

23.4. OBȚINEREA METALELOR Zn, Cd și Hg

Minereurile de zinc sînt îmbogățite, apoi cele care conțin blenda, se prăjesc în aer și ZnO se reduce cu cărbune. $ZnCO_3$ se poate reduce direct cu cărbune, deoarece se descompune ușor și CO_2 se îndepărtează.

Deoarece căldura de formare a ZnO este foarte ridicată (8,33 Kcal/at. gram), temperatura de reacție (1100—1300°) este superioară temperaturii de fierbere a Zn (907°C), de aceea zincul distilă din amestec.

Purificarea zincului pînă la 99,99% Zn, se face prin electroliza $ZnSO_4$, obținut din ZnO și H_2SO_4, la soluția căruia se adaugă acetat de sodiu sau acid boric. La noi în țară se fabrică Zn prin electroliză la uzinele de la Copșa Mică.

La prelucrarea minereurilor de zinc, *cadmiu* distilă la o temperatură mai joasă (768°C) decît zincul. Purificarea se face tot prin electroliză a $CdSO_4$ și la anumită tensiune și intensitate de curent, se poate separa de Zn.

Mercurul se obține prin prăjirea minereului de cinabru îmbogățit. Sulful trece în SO_2, iar HgO ce se formează se descompune termic și vaporii de Hg se condensează prin tuburi sau vase de material ceramic. Purificarea mercurului brut se face prin spălare cu HNO_3 diluat, și apoi distilare repetată în vid.

23.5. PROPRIETĂȚILE ȘI UTILIZĂRILE Zn, Cd, Hg

Zincul este un metal cenușiu-albăstrui, în timp dispare luciul formîndu-se un strat de ZnO protector. La temperatura obișnuită este destul de casant. Încălzit la 100—150°C devine maleabil, iar peste 200°C este atît de sfărîmicios încît se poate măcina în pulbere fină. Zn arde cu flacără luminoasă dînd ZnO. Nu reacționează cu apa la rece, dar încălzit pînă la roșu, Zn descompune vaporii de apă, trecînd în ZnO. Se dizolvă ușor în acizi cu dezvoltare de H_2, dar Zn se dizolvă și în hidroxizi alcalini tot cu dezvoltare de hidrogen, dînd un *hidroxizincat*:

$$Zn + NaOH + 2H_2O = Na[Zn(OH_3)] + H_2$$

Zincul metalic reacționează cu halogenii la rece, iar cu H_2S formează un strat protector de ZnS. Pulberea de Zn amestecată cu S, dacă se aprinde reacționează cu degajare mare de căldură și lumină orbitoare, formîndu-se o pulbere albă, ZnS. O serie de proprietăți și constante fizice sînt prezentate în tabela 82, pentru toate trei elementele din această subgrupă.

Cadmiu se aseamănă foarte mult cu zincul. Deosebirile se datoresc caracterului său mai puțin electronegativ, fiind precipitat din soluțiile sărurilor sale de către zinc. Cadmiu se dizolvă în acizi, (foarte ușor în acid azotic), dar nu se dizolvă în hidroxizi alcalini, spre deosebire de zinc. Stabil la temperatură obișnuită se aprinde la încălzire și arde cu fum brun, care este CdO.

Mercurul sau hidrargirium, este singurul metal lichid la temperatura camerei. Are culoare albă strălucitoare ca Ag, dar este volatil chiar la temperatura obișnuită și vaporii săi sînt foarte toxici. Hg este slab conductor de căldură și electricitate. O coloană de 1,063 m Hg, cu secțiunea de 1 mm^2 reprezintă unitatea de rezistență electrică (1 ohm) la 0°C. În aer umed,

Tabela 82

Proprietăţile fizice ale Zn, Cd şi Hg

	Zn	Cd	Hg
Masa atomică	65,37	112,40	200,59
Stare de oxidare	2+	(1+) 2+	1+, 2+
Electronegativitatea	1,6	1,7	1,9
Energia de ionizare (eV)			
1 e^-	9,39	8,99	10,43
2 e^-	17,89	16,84	18,65
Potenţial normal E°V			
M^{2+}/M	−0,763	−0,40	+0,854
M^{2+}/M	—	—	+0,789
Greutate specifică (g/cm^3)	7,1	8,6	13,6
Volum atomic	9,2	13,0	14,0
Raza ionică (Å)	0,74	0,97	1,10
Raza atomică (Å)	1,38	1,54	1,57
p.t. °C	419	321	−39
p.t. °C	907	768	357
Reţea cristalină	h.	h.	h.
Răspîndire %	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

mai ales mercurul impur, se acoperă cu un strat subţire de oxid mercuros (Hg_2O negru). Încălzit în prezenţa aerului, formează oxidul roşu de mercur (HgO), care se descompune la o temperatură mai ridicată. Hg reacţionează cu clorul chiar la temperaturi scăzute. Prin frecare în mojar a Hg cu S, se formează HgS neagră. Mercurul se dizolvă în acizii oxidanţi (HNO_3, H_2SO_4) la cald, apă regală. Hg este precipitat din soluţiile sărurilor sale cu toate metalele care se află înaintea lui în seria tensiunilor electrochimice.

Dintre aceste metale cel mai întrebuinţat pare a fi zincul şi apoi mercurul. Zincul metalic serveşte la zincarea tablelor de fier şi oţel, la fabricarea tablelor şi sîrmelor de Zn, obiecte de zinc turnate, electrozi pentru elemente galvanice şi pentru aliaje (alame etc., v. cupru). Sub formă de pulbere sau granule se utilizează la extracţia Au şi Ag, sau ca reducător în laboratoare şi industrie.

Pentru protejarea fierului se foloseşte uneori cadmiu (cadmiaj). Cadmiu se mai întrebuinţează pentru prepararea aliajelor cu punct de topire jos şi ca amalgam la plombarea dinţilor.

Mercurul metalic se întrebuinţează mult la aparatele de măsură (termometre, barometre, manometre); ca lichid de baraj la analiza de gaze, la supape, la pompe de vid înaintat şi alte aparate de laborator, lămpile de cuarţ ş.a. Se mai foloseşte la prepararea unor unguente sau la fabricarea

cinabrului artificial utilizat în pictură. Cantități mari se întrebuințează la fabricarea fulminatului de mercur, folosit ca amorsă pentru substanțele explozive. Cu multe alte metale mercurul formează *amalgame* (lichide, moi, solide, cristalizate), după natura și cantitatea metalului străin. Amalgamarea se produce prin simplu contact, la rece, al metalelor și are loc cu degajare de căldură. De exemplu, la formarea amalgamului de sodiu se degajă o căldură atît de mare încît aprinde sodiul cu flacără. Prin amalgamare se formează și multe combinații intermetalice, cum ar fi Hg_4Na, Hg_2Na, $HgNa_3$ ... , deci compoziția lor nu corespunde valențelor normale ale celor două elemente.

23.6. COMBINAȚII ALE Zn, Cd, Hg

23.6.1. Halogenuri

Halogenurile acestor elemente se pot obține prin metodele generale descrise mai înainte.

Fluorura de zinc, care se obține cristalizată ca $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ este puțin solubilă în apă (1,5 g la 100 g apă la 25°), spre deosebire de $ZnCl_2$, extrem de ușor solubilă (432 g/100 g apă la 25°). $ZnCl_2$ anhidră cristalizează în 3 modificații, notate α, β și γ, care diferă între ele prin distanțele Zn—Cl. Ionul de zinc este înconjurat tetraedric cu ioni de clor. $ZnCl_2$ solidă se topește ușor, p.t. 262°. *Bromura și iodura de zinc* sînt asemănătoare. Dintre halogenurile de zinc, ZnF_2 în soluție, servește pentru împregnarea lemnelor de construcție. Soluțiile de $ZnCl_2$, din cauza hidrolizei au caracter acid:

$$ZnCl_2 + 2H \cdot OH = Zn(OH)_2 + 2HCl$$

Soluțiile apoase de $ZnCl_2$, datorită prezenței acidului liber, dizolvă oxizi metalici (exemplu rugina) și servesc la curățirea suprafeței metalelor, în tinichigerie.

Halogenurile de zinc, dau ușor *acidocomplecși*, halogenuri complexe, de tipul: $M^I[ZnX_3]$, $M^I_2[ZnX_4]$ și $M^I_3[ZnX_5]$, care sînt mult mai puțin stabile în soluție, decît halogenurile complexe de Cd, care se obțin la fel.

Halogenurile de cadmiu au însă mare tendință de a forma *autocomplecși* $Cd[CdX_3]_2$, mai ales iodura. După numărul de transport anormal a cadmiului în soluții de iodură de cadmiu, rezultă că în soluție există echilibrul:

$$2CdI_2 \rightleftarrows Cd^{2+} + [CdI_4]^{2-}$$

Ionul $[CdI_4]^{2-}$ se poate forma prin adăugare de exces de ioni I^- în soluție de CdI_2. Există și $[CdBr_4]^{2-}$.

Halogenurile de cadmiu ca și celelalte săruri de cadmiu au o mai mare tendință de a forma complecși decît sărurile de zinc.

Sărurile de mercur (I) conțin de fapt ionul Hg_2^{2+}, a cărui existență a fost dovedită pe mai multe căi (Spectru Ramann, raze X, măsurarea densității

de vapori etc.). Astfel în Hg_2Cl_2 există unitatea lineară Cl—Hg—Hg—Cl. Dacă această clorură ar fi HgCl, atunci ar trebui să fie paramagnetică, dar Hg_2Cl_2 este diamagnetică în toate cele trei stări de agregare. Ionul Hg_2^{2+} include o legătură formată dintr-o pereche de electroni între metal-metal. Acest tip de legătură este rar, dar apare și în $Mn_2(CO)_{10}$ sau în $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$.

Formarea sărurilor de Hg(I) are loc în reacția reversibilă dintre sărurile de Hg(II) și Hg metalic:

$$HgSO_4 + Hg \rightleftarrows Hg_2SO_4,$$

precum și prin reducerea sărurilor de Hg^{2+} cu reducători obișnuiți (SO_2, $SnCl_2$, H_3PO_3), reducerea putînd merge pînă la mercur metalic.

Potențialul redox pentru Hg^{2+}/Hg și Hg_2^{2+}/Hg presupune existența reacției de disproporționare: $Hg_2^{2+} \rightarrow Hg + Hg^{2+}$. Prezența anionilor care formează combinații complexe cu Hg(II) sau combinații greu solubile de Hg(II), sau foarte puțin disociate, favorizează reacția de disproporționare a sărurilor de mercur (I):

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg + HgO + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- \rightleftarrows Hg_2(CN)_2 \rightleftarrows Hg(CN)_2 + Hg$$

$Hg(CN)_2$ fiind practic nedisociat, echilibrul se deplasează spre dreapta.

Trebuie menționat aici că prin dizolvarea cadmiului metalic în halogenuri de Cd(II) se formează compuși stabili de Cd(I). S-a separat compusul $Cd_2(AlCl_4)_2$ la care s-a identificat prin spectru Raman, ionul Cd_2^{2+}. În sistemul zinc-halogenură de zinc, la 285—350° s-a găsit că există un produs de forma $(ZnX)_2$, care însă la temperatura camerii se disproporționează.

Hg_2Cl_2 precipitat alb lucios, rezultă prin acțiunea HCl asupra $Hg_2(NO_3)_2$, este puțin solubil în apă (2 mg/l), sublimează la 380° și se topește (în vas închis sub presiune) la 525°. La lumină se înegrește datorită disproporționării ($Cl_2Hg_2 \rightarrow Hg + HgCl_2$). Se înegrește de asemenea sub acțiunea amoniacului rezultînd $HgNH_2Cl$ și Hg (fin divizat, negru), de unde numele de *calomel*, care înseamnă negru-frumos.

Halogenurile Hg(II) se pot obține prin reacțiunea dintre elemente sau dintre HgO și HX (acizi halogenici). Clorura $HgCl_2$ se formează și din $HgSO_4$ cu NaCl. În stare de vapori $HgCl_2$, numită și sublimat, are molecula lineară Cl—Hg—Cl. Se dizolvă în apă unde este extrem de puțin disociată; $AgNO_3$ nu precipită ionii de Cl^- decît incomplet, de unde rezultă că $HgCl_2$ are caracter covalent accentuat. Sub acțiunea H_2SO_4 nu degajă HCl, iar prin fierbere cu acid sulfuric conc. $HgCl_2$ sublimează nedescompusă. HgF_2 are rețea ionică; $HgBr_2$ o rețea stratificată ca în CdI_2, în care Hg este înconjurat de 6Br. *Iodura*, HgI_2 de culoare roșie este cristalizată patratic, la 126°C trece reversibil în modificația rombică, de culoare galbenă. HgI_2 este și mai puțin solubilă (1 : 25000) și mai puțin disociată. Cu exces de KI se formează $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$, de culoare galbenă, ușor solubilă în apă. În soluție alcalină (KOH) formează *reactivul Nessler*, utilizat pentru determinarea colorimetrică a amoniacului. $Hg(CN)_2$, cristale incolore, solubile

în apă, însă foarte puțin disociată, nu reacționează nici cu OH^- și nici cu I^-, dar reacționează cu H_2S, deoarece produsul de solubilitate a HgS este mult mai mic decît a $Hg(CN)_2$.

Halogenurile de Hg(II) dau ușor combinații complexe cu halogenurile alcaline, de tipul $M^I[HgX_3]$ și $M^I_2[HgX_4]$. $Hg(CN)_2$ reacționează la fel cu cianurile alcaline.

23.6.2. Oxizii și sărurile oxiacizilor

Prin arderea Zn în aer se obține ZnO, folosit în vopsitorie și pictură ca *alb de zinc*. ZnO, cu structura wurțitei, este alb la rece și galben la cald fără să-și schimbe structura cristalină.

Hidroxidul $Zn(OH)_2$, se formează din $Zn^{2+} + OH^-$, are caracter amfoter. Cu hidroxizii alcalini formează $M^I_2[Zn(OH)_4]$ și $M^I[Zn(OH)_3]$ iar cu amoniacul reacționează astfel:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Din Zn și ZnO cu acizii respectivi se obțin $Zn(NO_3)_2 \cdot 3(6)H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ izomorf cu sulfatul de Mg, $Zn(CH_3COO)_2$ etc. Tot așa,

$$Zn^{2+} + NaHCO_3 + CO_2 \rightarrow ZnCO_3 \text{ normal}$$

Unele din aceste săruri se descompun ușor la încălzire. De exemplu:

$$2Zn(NO_3)_2 \xrightarrow{140^\circ} 2ZnO + 4NO_2 + O_2\,; \quad ZnCO_3 \xrightarrow{300^\circ} ZnO + CO_2$$

Prin piroliza carbonatului sau azotatului de cadmiu se obține CdO, pulbere brună, dar prin încălzire puternică în oxigen trece în cristale cubice roșii închis. CdO are structura NaCl, cu simetrie octaedrică, spre deosebire de zinc care obișnuit este coordinat tetraedric. $Cd(OH)_2$ are caracter bazic, se solvă în acizi sau în soluție apoasă de amoniac (dînd amoniacați), dar nu se solvă în hidroxizi alcalini.

Dintre sărurile cadmiului este interesant *sulfatul*, care are compoziția $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. În structura sa există două grupe de ioni de Cd^{2+} înconjurați diferit, 4 feluri de molecule de apă neechivalente cristalografic; trei sferturi de molecule de H_2O sînt atașate ionilor de Cd^{2+}, celălalt sfert este diferit legat și de ioni de SO_4^{2-}, etc.

Dacă se adaugă soluție de NaOH la soluție rece de $Hg(NO_3)_2$ se formează HgO galben, iar dacă se adaugă la cald Na_2CO_3 se formează HgO roșu. Ambele modificații de HgO au aceeași structură cristalină (rombică) dar diferă prin starea de diviziune: HgO roșu are granule mai mari, cel galben granule mai fine. Forma roșie se obține și prin piroliză:

$$Hg_2(NO_3)_2 \xrightarrow{350\,-\,400^\circ} 2HgO + 2NO_2$$

Forma roşie este un lanţ în zig-zag planar, Hg—O—Hg—O—, iar forma galbenă acelaşi lanţ în spirală.

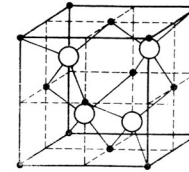


Fig. 102. Structura blendei, ZnS.

23.6.3. Alte combinaţii

Sulfura de zinc, ZnS, naturală numită *blendă* este cristalizată în sistemul cubic (fig. 102). Mai rar se găseşte cristalizată în sistem hexagonal, numită *wurtzita.* ZnS precipitată cu H_2S este albă-amorfă, solubilă în acizi minerali, dar prin îmbătrînire devine insolubilă, probabil datorită cristalizării. ZnS amorfă, la încălzire în apă cu H_2S sub presiune, formează blenda cubică. ZnS uscată încălzită în curent de H_2S sau H_2 formează wurtzita hexagonală, care este forma stabilă la temperatură înaltă, cu punct de transformare 1020 °C. ZnS este utilizată ca pigment alb sub numele de *litopon,* care rezultă ca un amestec de ZnS şi $BaSO_4$, prin tratarea BaS cu o soluţie de $ZnSO_4$:

$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$$

Sulfura de cadmiu, CdS, galbenă se obţine prin acţiunea H_2S asupra ionilor Cd^{2+} şi cristalizează în reţea cubică de blendă. Dacă CdS se calcinează în absenţa aerului sau rezultă prin încălzirea CdO cu sulf, cristalizează hexagonal cu wurtzita. Sulfura de cadmiu nu este solubilă în HCl diluat, dar se solvă în HNO_3 diluat sau în acizi concentraţi.

Sulfura de mercur este dimorfă, *cinabrul,* HgS roşie, cristalizată în sistem hexagonal şi HgS neagră, obţinută prin precipitarea Hg^{2+} cu H_2S, este cristalizată în sistemul cubic ca şi blenda. HgS neagră este metastabilă, deoarece prin sublimare trece în modificaţia roşie. Prin încălzirea HgS negre cu soluţie de polisulfură alcalină (Na_2S_x) se obţine forma roşie, numită şi *cinabru artificial,* care se întrebuinţează ca pigment în pictură. HgS neagră se dizolvă în apă regală, formînd $HgCl_2$ şi S, dar nu se dizolvă în $(NH_4)_2S$. *Sulfura de mercur* (I) nu se poate obţine, deoarece sub acţiunea H_2S rezultă din săruri mercuroase, un amestec de HgS şi Hg. Aceasta se datoreşte faptului că HgS este mai greu solubilă şi Hg_2S se disproporţionează.

Dintre compuşii cu azot, cei de la Hg sînt cei mai interesanţi. Astfel, dacă la o soluţie de $HgCl_2$ se adaugă multă NH_4Cl şi apoi NH_3 se formează un compus alb, $HgCl_2 \cdot 2NH_3$, numit *„precipitat alb fuzibil"* cu structura de complex cationic $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ Cl_2^-. Acelaşi produs se obţine cînd $HgCl_2$ reacţionează cu amoniac gazos. În soluţie apoasă însă, în absenţa NH_4Cl, $HgCl_2$ reacţionînd cu amoniacul, va da un „precipitat alb infuzibil", subli-

mabil, cu formula $HgNH_2Cl$, care conține lanțuri cationice infinite și ioni Cl^-, astfel:

$$-\overset{Cl^-}{\overset{+}{N}}H_2\rightarrow Hg-\overset{Cl^-}{\overset{+}{N}}H_2\rightarrow Hg-\overset{Cl^-}{\overset{+}{N}}H_2\rightarrow Hg- \quad \text{sau} \quad [-Hg-\overset{Cl^-}{\overset{+}{N}}H_2-]_n$$

cu ioni de Cl^- între ei, cu structura ortorombică.

Prin încălzirea HgO cu soluție apoasă de amoniac se produce compusul $Hg_2NOH\cdot 2H_2O$, numit *„baza lui Millon"*, iar iodura corespunzătoare bazei lui Millon, care are ionul Hg_2N^+, este $Hg_2NI\cdot H_2O$ constituind precipitatul format de reactivul Nessler cu amoniacul.

Percloratul $Hg(ClO_4)_2$ care are un caracter ionic mult mai mare decît $HgCl_2$, formează un *complex tetraamminic*, $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$, în care NH_3 este legat coordinativ de Hg.

23.6.4. **Compușii complecși** ai Zn, Cd și Hg

În afară de combinațiile complexe menționate mai înainte, se formează și complecși cu donori cu oxigen sau sulf. Astfel Zn formează *chelați* cu ionul oxalic, acetilacetona, un acetat bazic, $Zn_4O(CH_3COO)_6$. *Acetilacetonatul monohidrat*, $Zn(acac)_2H_2O$ conține Zn pentacoordinat, cu geometrie bipiramidă triunghiulară. Complecși hexacoordinați sînt puțini la Zn și la Cd. În mod frecvent sînt tetracoordinați. La Hg s-au preparat o serie de complecși hexacoordinați cu oxigen donor, în special *percloraţi*, $HgL_6(ClO_4)_2$, în care L este dimetilsulfoxid, tioxanoxid, tetrahidrotiofenoxid sau piridin N-oxid. Dar mai stabili la aceste elemente sînt complecșii cu sulf donor. De exemplu în soluții de polisulfuri alcaline, HgS dă ionul HgS_2^{2-}. Halogenurile lor formează compuși de adiție cu tioeteri:

$$\begin{matrix} R_2S & & X \\ & M & \\ R_2S & & X \end{matrix} \quad \text{în care} \quad \begin{cases} M = Zn,\ Cd,\ Hg \\ X = \text{halogeni} \\ R = \text{alchili} \end{cases}$$

În general sărurile celor trei metale pot forma tetrammine și hexammine: $[M(NH_3)_4]^{2+}$, $[M(NH_3)_6]^{2+}$, $[M\ en_3]^{2+}$. Toate halogenurile acestor metale dau complecșii neelectroliți cu o-fenilen-bisdimetilarsina, $[M(diars)X_2]$ în care M este tetracoordinat, cu atomii de As și halogen cu geometrie tetraedrică.

23.6.5. **Compușii organometalici ai** Zn, Cd, Hg

Combinații organometalice cu toate aceste metale se pot obține prin reacționarea dintre derivați organo-magnezieni (reactivi Grignard) și halogenurile metalice în soluție eterică:

$$MX_2 + 2RMgBr = R_2M + MgBr_2 + MgX_2$$

Pentru derivații dialchil-zinc se poate acționa cu iodură de alchil, cel mai bine, asupra unui cuplu Zn—Cu, în autoclavă la 150°C:

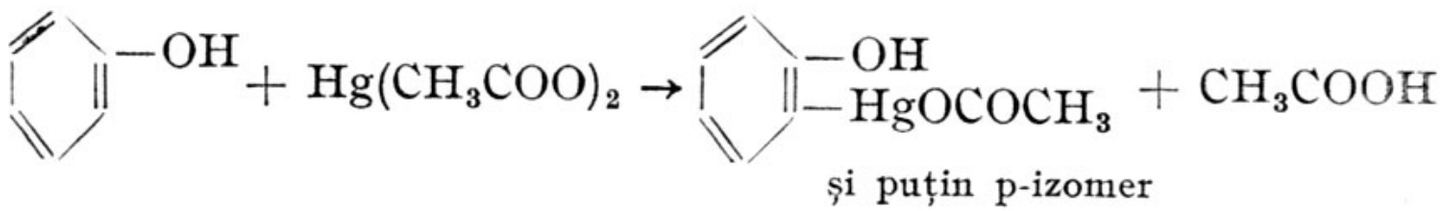
$$2Zn + 2C_2H_5I = Zn(C_2H_5)_2 + ZnI_2$$

sau prin schimb cu dialchil-mercur sau diaril-Hg:

$$Zn + R_2Hg = R_2Zn + Hg$$

Compușii organomercurici, stabili în aer și apă, sînt totuși suficient de reactivi pentru obținerea altor compuși organometalici. Legătura Hg—C este mai degrabă slabă, dar lipsa de reactivitate față de oxigen se datorește mai cu seamă legăturii și mai slabe a Hg—O.

Procesul de mercurație merge în general liniștit cu derivați de benzen substituiți:

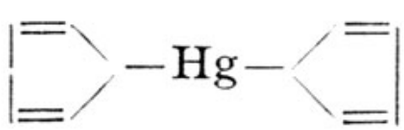


și puțin p-izomer

Halogenurile mercur-alchilice au o structură liniară C—Hg—X.

Zincul și mercurul formează derivați organometalici cu ciclopentadienil, dar au proprietăți diferite. Astfel, $ZnCl_2$ reacționează cu C_5H_5Na în eter. Este un produs cu structură *„sandwich"* în care legăturile sînt mai mult ionice, sensibil la aer, hidrolizează cu apa și nu se solvă decît puțin în dizolvanți organici.

Prin acțiunea C_5H_5Na asupra $HgCl_2$ solvită în tetrahidrofuran se formează bis (ciclopentadienil)-Hg, stabil în apă, solubil în mulți disolvanți organici, structura lui fiind:



cu legături sigma între atomul de mercur și grupele ciclopentadienilice.

IV. ELEMENTE METALICE CU ELECTRONI DINSTINCTIVI ÎN ORBITALUL $(n\text{-}2)f$

Capitolul 24

LANTANIDELE

24.1. ASPECTE GENERALE

Lîngă La, în sistemul periodic se află o serie de 14 elemente, cu numerele atomice 58—71, care se aseamănă, din punct de vedere chimic, atît între ele cît şi cu cele trei elemente ale subgrupei a III-a, Sc, Y şi La. De aceea, V. M. Goldschmidt le-a numit *lantanide*. Oxizii acestor 17 elemente au fost numiţi şi *pămînturi rare*, spre a le deosebi de pămînturile obişnuite care conţin oxid de aluminiu.

Lantanidele în variaţia proprietăţilor lor nu prezintă fenomenul periodicităţii proprietăţilor, ca celelalte elemente obişnuite şi de aceea nu li se putea atribui un loc definit pentru fiecare în parte în sistemul periodic. Se obişnuia să fie încadrate într-o singură căsuţă, alături de lantan. Din această cauză nici nu se putea prevedea numărul lor. Numai după descoperirea spectroscopiei de raze X, după lucrările lui Moseley (1913), s-a putut stabili cu siguranţă că, între $_{56}$Ba şi $_{73}$Ta există 16 elemente. În momentul descoperirii legii lui Moseley lipseau din această serie încă două elemente, cele cu numerele atomice 61 şi 72. Pe baza studiului spectrelor optice şi potrivit teoriei învelişului de electroni s-a dedus că elementul 72 nu este o lantanidă, ci un element din subgrupa a IV-a a sistemului periodic, descoperit în 1922 şi numit *hafniu*. Prin metodele mecanicii cuantice s-a precizat mai tîrziu că lantanidele sînt în număr de 14, din care se cunoşteau de mai înainte 13 elemente. Descoperirea lor a constituit o muncă dificilă a chimiştilor, dar care a fost încununată de succes.

Elementul 61 nu se găseşte în natură, deoarece toţi izotopii lui sînt radioactivi nestabili. Abia în anul 1945, printr-o reacţie nucleară a fost obţinut şi elementul *61*, căruia i s-a dat numele de *prometiu*.

Cele 14 elemente care urmează după *lantan*, au stratul ultim şi penultim $6s^2$ şi $5d^1$, ca şi la lantan, dar la lantanide completarea succesivă cu electroni se realizează progresiv în substratul *f*, din stratul antepenultim, adică 4*f*, aşa cum se vede din tabela 83. Acest substrat este format din 7 orbitali şi, completîndu-se cu cîte 2 electroni fiecare, conţine în total maximum 14 electroni. Prin urmare nu pot să existe decît 14 elemente lantanidice.

Tabela 83

Structura electronică a lantanidelor

	K $1(s^2)$	L $2(s^2\,p^6)$	M $3(s^2\,p^6\,d^{10})$	N $4(s^2\,p^6\,d^{10}\,f^{0\cdots14})$	O $5(s^2\,p^6\,d^1)$	P $6(s^2)$
$_{57}$La	2	8	18	18	8+1	2
$_{58}$Ce	2	8	18	18+1	8+1	2
$_{59}$Pr	2	8	18	18+2	8+1	2
$_{60}$Nd	2	8	18	18+3	8+1	2
$_{61}$Pm	2	8	18	18+4	8+1	2
$_{62}$Sm	2	8	18	18+5	8+1	2
$_{63}$Eu	2	8	18	18+6	8+1	2
$_{64}$Gd	2	8	18	18+7	8+1	2
$_{65}$Tb	2	8	18	18+8	8+1	2
$_{66}$Dy	2	8	18	18+9	8+1	2
$_{67}$Ho	2	8	18	18+10	8+1	2
$_{68}$Er	2	8	18	19+11	8+1	2
$_{69}$Tm	2	8	18	18+12	8+1	2
$_{70}$Yb	2	8	18	18+13	8+1	2
$_{71}$Lu	2	8	18	18+14	8+1	2

Totuşi, această tabelă nu oglindeşte exact nivelele de energie ale substraturilor exterioare ale atomilor. Nici reprezentarea următoare: $5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p \ldots$ nu redă decît foarte aproximativ această diferenţiere de energie dintre subnivelele notate. La elementele mai uşoare decît lantanidele, substratul $4f$ se află la un nivel de energie mai înalt decît 6s şi $5d$. Din acest motiv la acele elemente substratul $4f$ nici nu este ocupat cu electroni.

Energia acestor nivele posibile descreşte progresiv şi orbitalii se stabilizează odată cu creşterea numerelor atomice ale elementelor. Energia substratului $4f$ scade şi coboară la nivelul substratului 6s şi $5d$ în dreptul lantanidelor (fig. 103), spre a atinge nivelul său normal, mai scăzut la elementele grele, în care electronii $4f$ sînt situaţi mai adînc, mai aproape de nucleul atomului. Un fenomen asemănător se petrece şi cu nivelele de energie ale substraturilor $3d$, $4d$ şi $5d$, a căror ocupare cu cîte un elec-

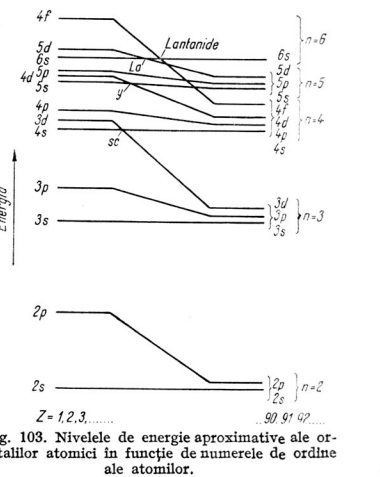


Fig. 103. Nivelele de energie aproximative ale orbitalilor atomici în funcţie de numerele de ordine ale atomilor.

tron, începînd cu elementele Sc, Y şi La, marchează începutul celor trei elemente tranziţionale.

Stările de oxidare. Datorită faptului că cei doi orbitali exteriori au acelaşi număr de electroni $5s^1$, $6s^2$, toate aceste elemente, inclusiv lantanul, au proprietăţi chimice asemănătoare. În reacţiile lor chimice toate lantanidele, în general, cedează cei 3 electroni exteriori şi formează ioni trivalenţi M^{3+}. De observat că ionul de La^{3+} are un înveliş de gaz inert (2, 8, 18, 18, 8 = $= {}_{54}Xe$) şi, deci, este deosebit de stabil. Electronii din substratul $4f$ contribuie numai în foarte mică măsură la însuşirile chimice ale acestor elemente, fapt care explică şi asemănarea dintre ele. Totuşi, cîteva dintre lantanide pot forma şi *ioni tetravalenţi* M^{4+} (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy), iar altele şi *ioni bivalenţi* M^{2+} (Sm, Eu, Tm, Yb).

Apariţia acestor stări de valenţă „anormală", care sînt mai puţin stabile decît starea trivalentă, este o consecinţă a raporturilor energetice concretizate în *regula lui Hund*: la ocuparea orbitalilor de energie egală — cum sînt orbitalii *s*, *p* şi *d*, din diferite straturi — intră întîi cîte un singur electron în fiecare orbital şi numai după ce toţi orbitalii sînt ocupaţi în acest mod, intră al doilea electron. Această aranjare este mai stabilă decît una în care anumiţi orbitali ar fi ocupaţi cu $2e^-$, iar alţi orbitali de *energie egală* ar rămîne liberi, neocupaţi. *Conform regulei lui* Hund, *configuraţia electronică a unui substrat are o stabilitate mai mare, atunci cînd în substrat*: a) *toţi orbitalii sînt liberi*; b) *este semiocupat, adică în toţi orbitalii se află cîte un electron*; c) *este complet ocupat cu cîte doi electroni în fiecare orbital.*

Pe baza celor arătate mai înainte, se poate prevedea că ionii La^{3+}, Gd^{3+} şi Lu^{3+} vor fi mai stabili decît ionii trivalenţi ai elementelor vecine:

	K	*L*	*M*	*N* (... 4*f*)	*O*	*P*
La^{3+}	2	8	18	18 —	8—	—
Gd^{3+}	2	8	18	18 + 7	8—	—
Lu^{3+}	2	8	18	18 + 14	8—	—

Ionul tetravalent al unei lantanide (Ce^{4+}, Pr^{4+}, Tb^{4+}) are acelaşi număr de electroni ca ionul trivalent al elementului precedent, iar ionul bivalent al unei lantanide (Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}) are acelaşi număr de electroni ca ionul trivalent al elementului următor, respectiv ei sînt izoelectronici (tab. 84)

Prin urmare, valenţele socotite anormale la cîteva dintre lantanide se datoresc tendinţei acestora de a-şi constitui un înveliş de electroni identic sau asemănător cu acela al ionilor vecini mai stabili. Probabil că elementele Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Yb nu conţin nici un electron pe substratul $5d$, ci numai pe substratul $4f$. De exemplu, la europiu, electronul $5d^1$ trece pe $4f$, formînd $4(s^2p^6d^{10}f^7)$. Astfel substratul $4f$ devine mai stabil ca şi la gadoliniu şi Eu apare ca Eu^{2+}. Tot aşa la yterbiu se formează $4(s^2p^6d^{10}f^{14})$, în loc de f^{13}, deci ca şi la luteţiu şi apare Yb^{2+}. De fapt diferenţa de energie dintre

orbitalii 5*d* și 4*f* este foarte mică și deci, este posibil acest transfer de electroni mai spre interiorul atomului, spre a se realiza un aranjament mai stabil.

24.2. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE IONILOR LANTANIDELOR

Cele arătate mai sus sînt confirmate de măsurătorile de susceptibilitate magnetică (tab. 84). Momentele magnetice ale ionilor metalelor de tranziție, în general, sînt presupuse că se datoresc numai *spinului electronic*. Pe de altă parte, deoarece orbitalii ocupați de electroni neîmperechiați sînt apropiați de periferiile ionilor, se crede că *momentul orbital unghiular* este împiedicat să se manifeste de către cîmpuri exterioare. În cazul lantanidelor, valorile foarte ridicate ale momentelor magnetice pentru Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+} și Er^{3+} arată că, cel puțin la acești ioni, trebuie să fie luată în considerare și contribuția orbitalilor, cu atît mai mult cu cît orbitalii 4*f* sînt bine protejați față de cîmpurile exterioare de către electronii straturilor 5 și 6. De fapt, *momentul magnetic aparent total* al unui ion este *rezultanta* tuturor momentelor orbitale și a celor de spin al electronilor necuplați. Se pot

Tabela 84

Momentele magnetice ale ionilor lantanidelor

Ionii	nr. electronilor necuplați (4*f*)	momentele magnetice în MB calculate (E. van Aleck)	momentele magnetice în MB găsite după W. Klemm	culoarea M^{3+}
La^{3+} Ce^{4+}	0	0	0	incolor
Ce^{3+} Pr^{4+}	1	2,56	2,58	incolor
Pr^{3+}	2	3,62	3,61	verde
Nd^{3+}	3	3,62	3,61	roșu
Pm^{3+}	4(2)	2,83	—	galben
Sm^{3+}	5(1)	1,55(1,54)	1,5	galben
Sm^{2+} Eu^{3+}	6(2)	3,40(3,61)	3,4	roz
Eu^{2+} Gd^{3+} Tb^{4+}	7	7,90(8,2)	7,9	incolor
Tb^{3+}	6	9,7	9,7	roz
Dy^{3+}	5	10,6	10,5	galben
Ho^{3+}	4	10,6	10,5	galben
Er^{3+}	3	9,6	9,58	roșu
Tm^{3+}	2	7,6	7,3	verde
Yb^{3+}	1	4,5	4,53	incolor
Yb^{2+} Lu^{3+}	0	0	0	incolor

(Cifrele din paranteză sînt date după Cabrera).

explica în acelaşi mod şi valorile minime ale momentelor magnetice ale ionilor Pm^{3+}, Sm^{3+} şi Eu^{3+}.

Tot din măsurătorile de susceptibilitate magnetică rezultă că ionii Ce^{4+} şi Yb^{2+} sînt *diamagnetici* ca şi ionii La^{3+} şi Lu^{3+} cu care sînt izoelectronici, iar ionii Tb^{4+} şi Eu^{2+} au o *susceptibilitate paramagnetică*, întocmai ca ionul Gd^{3+}. Pe de altă parte, susceptibilitatea magnetică a Pr^{4+} coincide cu a Ce^{3+}, iar a Sm^{2+} este practic egală cu a Eu^{3+}. Aceştia sînt *ionii izoelectronici* care au un număr egal de electroni necuplaţi în substratul *4f*.

Valorile obţinute prin calcul pentru momentele magnetice ale ionilor lantanidelor sînt în bună concordanţă cu datele experimentale. Valorile momentelor magnetice sugerează că, de la Gd^{3+} la Lu^{3+} configuraţia electronilor din orbitalii *4f* urmează o variaţie regulată în concordanţă cu regula lui Hundt. Dar pentru ionii lantanidelor cu număr atomic mai mic decît a $_{64}Gd$, formele configuraţiilor electronice sînt neregulate. Aceasta s-ar explica prin faptul că introducerea de la 1 ... 5 electroni în orbitalii *4f* produc cîmpuri asimetrice, care cauzează împerecherea unor electroni altfel neîmperechiaţi.

24.2.1. **Culoarea ionilor lantanidelor**

Spectrele de absorbţie ale compuşilor ionilor lantanidelor trivalente constă din puţine benzi caracteristice şi bine definite, avînd benzi de absorbţie neobişnuit de înguste în regiunea vizibilă şi ultravioletă a spectrului, ceea ce permite identificarea analitică a lantanidelor. Culoarea compuşilor lantanidelor este determinată de tranziţiile electronilor în substratul *4f* incomplet, din ionii respectivi. Ionii lantanidelor sînt frumos coloraţi, cu excepţia ionilor Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} şi Lu^{3+}, care sînt incolori, fiind ioni cu configuraţii electronice stabile. Dacă se ia ca punct de plecare Gd^{3+}, succesiunea de culori a primelor şapte lantanide (incluzînd şi La^{3+}) se repetă, în ordine inversă, la ultimele şapte (tabela 85).

Tabela 85

Culoarea ionilor lantanidelor

La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	
incolor ⇄	incolor ⇄	verde ⇄	roşu ⇄	galben ⇄	galben ⇄	roz ⇄	incolor (Gd^{3})
Lu^{3+}	Yb^{3+}	Tm^{3+}	Er^{3+}	Ho^{3+}	Dy^{3+}	Tb^{3+}	
0	1	2	3	4	5	6	7

(numărul electronilor neîmperechiaţi)

Tabela 86

Culoarea ionilor lantanidelor în alte trepte de valență.

Ionul	Culoarea
Ce^{4+}	portocaliu
Pr^{4+}	negru (în stare solidă)
Sm^{2+}	brun-roș închis
Eu^{2+}	galben pai, slab
Tb^{4+}	brun (în stare solidă)
Yb^{2+}	verde

Ionii trivalenți, cu același număr de electroni necuplați, au aceeași culoare. Ionii bivalenți și tetravalenți sînt toți colorați cu culori diferite de ale ionilor izoelectronici corespunzători, neexistînd nici o relație directă între culoare și numărul electronilor (tab. 86).

24.2.2. Contracția lantanidelor

Razele ionice ale elementelor variază cu numărul atomic. Spre deosebire de această comportare generală a elementelor, în seria lantanidelor se constată o descreștere *aperiodică, liniară*, a razelor de la Ce pînă la Lu, fenomen cunoscut sub numele *contracția lantanidelor* (tabela 87) (V. M. Goldschmidt, 1924).

Această contracție se explică astfel: substratul 4*f* se află în interiorul atomilor și creșterea de volum provocată de creșterea numărului de electroni din acest strat este compensată de atracția din ce în ce mai puternică exercitată de nuclee, a căror sarcină pozitivă crește monoton de la un element la altul.

Tabela 87

Razele atomice și ionice ale lantanidelor

	$_{57}La$	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$
raza atomică	1,87	1,81	1,82	1,82	(1,81)	1,82	2,04
raza ionică	1,22	1,18	1,16	1,15	(1,14)	1,13	1,13
M^{3+}	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
raza atomică	1,79	1,77	1,77	1,76	1,75	1,74	1,93	1,74
raza ionică M^{3+}	1,11	1,09	1,07	1,05 (Y^{3+} 1,06)	1,04	1,04	1,00	0,99 (Sc^{3+} 0,83)

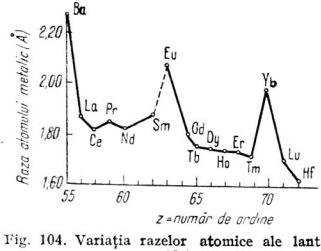


Fig. 104. Variația razelor atomice ale lantanidelor.

Razele ionilor Sc^{3+}, Y^{3+} și La^{3+} nu diferă prea mult de ale lantanidelor, deoarece au sarcini nucleare mult mai mici, deci și atracția exercitată asupra electronilor este mai slabă, deși numărul electronilor este respectiv mult mai mic.

Atomii lantanidelor în stare metalică au raze ce descresc continuu, odată cu creșterea numărului atomic, asemănător cu descreșterea razelor ionilor respectivi. Totuși, razele atomilor *Eu* și *Yb* ies din serie, prezentînd valori anormale mai mari. Acestea sînt tocmai elementele din seria lantanidelor care pot forma și ioni bivalenți (fig. 104). În rețelele Eu și Yb predomină probabil ionii bivalenți; în rețelele Ce și Tb sînt prezenți alături de ioni trivalenți și ioni tetravalenți, iar rețelele celorlalte lantanide sînt formate numai din ionii trivalenți.

Elementele lantanidice se deosebesc numai prin construcția stratului antipenultim de electroni, care nu influențează decît extrem de puțin asupra proprietăților lor chimice, și din acest motiv sînt extraordinar de asemănătoare, încît sînt foarte greu de separat și purificat. Cu toate acestea și în seria lantanidelor se poate observa o oarecare periodicitate (deși numai în foarte slabă măsură) dacă se ia ca bază, în mod convenabil, ionii trivalenți. Astfel:

La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}

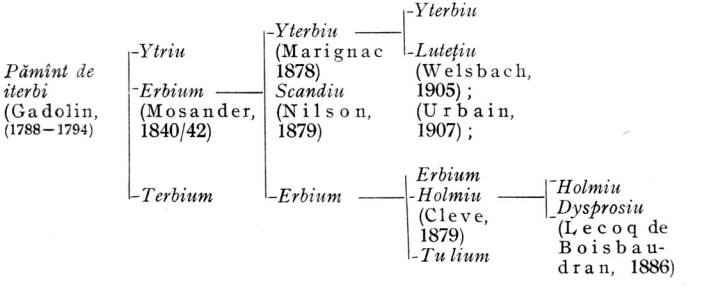
Considerînd această aranjare în comparație cu perioadele mici ale sistemului periodic, în care se presupune că ionii La^{3+}, Gd^{3+} și Lu^{3+} au luat locurile gazelor nobile, ionii Eu^{3+} și Yb^{3+} pot primi cîte un electron și trecînd în M^{2+} joacă rolul halogenilor, iar ionii Ce^{3+} și Tb^{3+} cedînd cîte un electron au rolul metalelor alcaline.

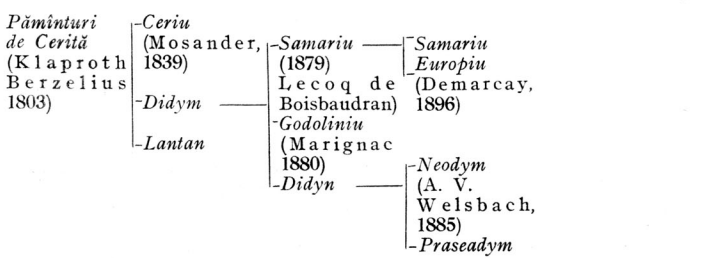
Stabilitatea deosebită a La^{3+}, Gd^{3+} și Lu^{3+} se explică prin configurația lor electronică în conformitate cu regula lui H u n d, despre care s-a menționat mai înainte.

24.3. ISTORIC. RĂSPÎNDIRE

Mineralele care conțin lantanide se găsesc numai în puține locuri de suprafața Pămîntului; în acest sens trebuie înțeles numele de „pămînturi rare". Principalele zăcăminte de minereuri cu lantanide sînt în Peninsula Scandinavică, U.R.S.S., S.U.A., Brazilia, India, Ceylon, Australia, Madagascar, Senegal. Mineralele de pămînturi rare conțin totdeauna amestecuri de mai multe lantanide, uneori chiar toate lantanidele. De exemplu, *nisipul monoazitic* conține un amestec de *fosfați de lantanide și de toriu*. Se găsesc și minerale care conțin numai unele lantanide sau predomină anumite lantanide.

Dintr-un minereu de lingă **Ytterby** (Suedia), numit ulterior *gadolinit*, Gadolin (1788) a izolat un amestec de oxizi ai lantanidelor mai grele, care au fost numite *pămînturi de yterbiu*. **Dintr**-un alt minereu numit *cerita*, s-a izolat de către Berzelius (1803) şi Mosander (1840), un alt amestec de oxizi, mai bogat în lantanide uşoare, numite *pămînturi de ceriu*. Prin lucrările lui Lecoq de Boisbaudran, Marignac şi Cleve, pînă în anul 1890 s-au izolat 14 pămînturi rare, cuprinzînd Sc, Y şi La. *Europiu* a fost izolat de Demarçay (1896) printr-o fracţionare mai bună a samariului, care s-a dovedit a fi un amestec de două elemente. Tot aşa, din *Yterbiu*, separat de Marignac (1878), Auer von Welsbach (1905) şi, independent, G. Urbain (1907), au izolat un nou element, numit de Welsbach, *Casiopeium* şi de Urbain, *Luteţiu*. Ultimul nume a fost adoptat internaţional.





Dintre minerale mai frecvent întîlnite se pot cita unii silicaţi, fosfaţi, carbonaţi şi niobaţi-tantalaţi. De exemplu:

Gadolinita	$(Be_2Fe^{II}Y_2)\ (Si_2O_{10})$	*Monazita*	$CePO_4$
Cerita	$Ce_2Si_2O_7 \cdot H_2O$	*Xenotim*	YPO_4
Orthita	$Ca_2(Al,Ce,Th)_2(Si_3O_{12})(AlOH)$	*Bastnäsita*	$(Ce,I,a)CO_3F$
Samarskita	$Y_4[(Ta,Nb)_2O_7]_3$		

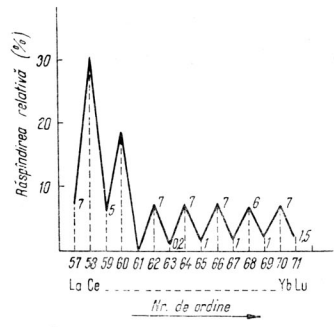


Fig. 105. Răspîndirea relativă a lantanidelor.

Mineralele care se folosesc mai ales pentru obținerea lantanidelor sînt *monazita* și *bastnäsita*. Iată, de exemplu, compoziția unei monazite:

3% Y_2O_3, 22% La_2O_3, 47% Ce_2O_3, 5% Pr_2O_3, 19% Nd_2O_3, 3% Sm_2O_3, 0,03% Eu_2O_3, 1,4% Gd_2O_3 și 0,5% Tb_2O_3 pînă la Lu_2O_3.

Lantanidele se găsesc în scoarța pămîntului $2 \cdot 10^{-2}$ %, în aceeași proporție ca Pb și Zn. Dintre lantanide, ceriul este cel ce se găsește în cantitatea cea mai mare, mai mult decît Ag și Au laolaltă: $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ % Ce, iar Ag și Au 10^{-5} — 10^{-7} % (fig. 105).

Lantanidele cu numere atomice *pare* se găsesc în scoarța pămîntului în proporție mult mai mare decît cele cu numere *impare*. Dacă considerăm totalul lantanidelor egal cu 100, atunci aceste proporții stabilite de V. M. Goldschmidt (1924) sînt următoarele:

$_{57}La$	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$
7	31	5	18	0	7	0,2
$(1{,}7 \cdot 10^{-3})$	$(4{,}3 \cdot 10^{-3})$	$(5{,}2 \cdot 10^{-4})$	$(2{,}2 \cdot 10^{-3})$			
$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$ $_{71}Lu$
7	1	7	1,2	6	1	7 1,5

Prometiu a fost obținut artificial (1945). Prometiu nu se găsește în natură decît în cantități extrem de mici, rezultat prin fisiunea spontană a unor cantități infime de uraniu din mineralele de uraniu. Mai de mult unii cercetători au crezut că au identificat, cu ajutorul spectrelor de raze X, existența elementului 61 în unele concentrate de lantanide. I s-a dat chiar numirile de Iliniu (Il) sau de Florențiu (Fl), după Universitățile din Illinois (S.U.A) sau din Florența (Italia), unde a fost cercetat.

Un izotop al prometiului, ^{147}Pm, a fost separat pe schimbători de ioni, dintr-un produs de fisiune a ^{235}U bombardat cu neutroni lenți. Numele de prometiu (Pm) este dat după Prometeu, titanul mitologic care ar fi furat focul din cer și l-a dat oamenilor.

Același izotop ^{147}Pm a fost obținut și prin următoarea reacție nucleară:

$$^{146}_{60}Nd \xrightarrow{n,\gamma} {}^{147}_{60}Nd \xrightarrow[11\ zile]{\beta-} {}^{147}_{61}Pm \xrightarrow[2{,}64\ ani]{\beta-} {}^{147}_{62}Sm\ (stabil)$$

S-a reușit obținerea a cîtorva miligrame de $PmCl_3$ galbenă și $Pm(NO_3)_3$ de culoare roz. S-au identificat pînă acum 12 izotopi radioactivi, cu timp de înjumătățire de la 20 minute pînă la 3 ani. De asemenea și unele din celelalte lantanide conțin unii izotopi radioactivi naturali, astfel: ^{138}La (K, β^-, $2 \cdot 10^{11}$ ani), $^{144}Nd(\alpha, 1{,}5 \cdot 10^{15}$ ani) $^{147}Sm(\alpha, 1{,}25^{11}$ ani) și $^{176}Lu(\beta, \gamma, 2{,}1 \cdot 10^{10}$ ani).

24.4. SEPARAREA LANTANIDELOR

Pentru prepararea tehnică a pămînturilor rare se folosește obișnuit *nisipul monazitic*, îmbogățit în prealabil. În acesta conține aproximativ 5% oxid de toriu, ≈60% pămînturi ceritice și 3—4% pămînturi yterbice. La început acest material prim se prelucra mai departe pentru obținerea toriului. Azi acest material se prelucrează mai ales pentru *ceriu* și celelalte lantanide.

Pentru separarea lantanidelor, minereul fin pulverizat se tratează cu acid sulfuric concentrat și se încălzește pînă la roșu incipient. În aceste condiții pămînturile rare se transformă în sulfați solubili, iar acidul silicic se insolubilizează. Apoi se dizolvă în apă rece, se separă silicea și se precipită lantanidele, Th și Zr, cu acid oxalic. Oxalații se calcinează și se obțin din nou oxizii pămînturilor rare, separați de Fe, Al etc.

Amestecul de oxizi se dizolvă în acizi și se tratează cu *oxalat de amoniu*. Oxalatul de Th și de Zr trec în soluție ca oxalatotorat respectiv oxalatozirconat de amoniu solubili în exces de oxalat de amoniu. Oxalații lantanidelor insolubili se calcinează și se transformă din nou în oxid, M_2O_3. Acești oxizi se tratează mai departe cu acid (HCl, HNO_3 sau H_2SO_4). Clorurile, azotații sau sulfații lantanidelor au tendință mare de a forma săruri duble (acidocomplecși) greu solubile, în prezența sărurilor corespunzătoare alcaline sau de amoniu, de a forma:

$$M^I_2SO_4 \cdot M^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O, \qquad 2M^INO_3 \cdot M^{III}(NO_3)_3 \cdot 4H_2O.$$

Sulfații dubli ai lantanidelor ușoare sînt greu solubili, iar cei ai lantanidelor grele sînt ușor solubili în soluțiile sulfaților alcalini. Astfel se separă *pămînturile de ceriu* (oxizii de La, Ce, Pr, Nd, Sm) și *pămînturile de yterbiu* (oxizii de Sc, Y și cei de Eu, Gd ... Lu).

Separarea lantanidelor individuale se face prin cristalizări fracționate, bazate pe diferența de solubilitate în special a sărurilor duble ale lantanidelor (azotați-, sulfați-, carbonați- sau oxalați dubli). Acest mod de separare este foarte greoi, executîndu-se uneori mii de cristalizări durînd mai

mulți ani. Se cristalizează mai întîi La, Ce, Pr, Nd și Sm și în cele din urmă fracțiuni Eu, Gd și Tb.

Pentru separarea lantanidelor s-a utilizat și diferența de bazicitate a hidroxizilor lantanidelor, care scade pe măsură ce crește masa atomică. Soluțiile sărurilor lantanidelor se precipită fracționat cu baze (NaOH, NH_3, MgO ...). Mai întîi se precipită cele mai slab bazice, *pămînturile itrice*, (Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) și apoi cele mai puternic bazice, *pămînturile ceritice* (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Aceste două grupe se reprecipită iarăși fracționat ș.a.m.d. S-a mai aplicat și descompunerea fracționată a nitraților ; mai întîi descompunîndu-se prin încălzire azotații itrici, apoi cei ceritici. În unele cazuri se pot separa lantanidele prin schimbarea stării lor de valență. Astfel Sm^{3+}, Eu^{3+} și Yb^{3+} se pot reduce la treapta *bivalentă*, sau Ce^{3+}, Pr^{3+} și Tb^{3+} se pot oxida la treapta *tetravalentă*, deoarece în aceste stări de valență au alte proprietăți chimice decît în starea lor obișnuită trivalentă.

Azi, separarea lantanidelor este mult simplificată și ușurată prin utilizarea schimbătorilor de ioni. Se folosesc cationiți (rășini schimbătoare de ioni, care conțin grupe sulfonice $-SO_3H$, fixate pe un schelet macro-molecular insolubil, cum este Amberlite IR 120). Trecînd o soluție acidă de lantanide pe o coloană de cationit, hidrogenul grupelor sulfonice este înlocuit de Ln^{3+}, care este astfel reținut pe coloană. Pentru *eluare* sau desorbția diferitelor lantanide se trece prin coloană o soluție de acid citric de anumită concentrație și potrivită la un pH anumit, prin adăugare de amoniac.

Separarea Ln depinde de natura eluantului, a complexonatului (EDTA, lactat, glycolat, malat, citrat), de concentrație, pH, schimbătorul de ioni, viteza de trecere, mărimea granulelor rășinii.

Astfel se separă succesiv lantanidele individuale care dau complecși (chelați) la o concentrație de eluant și un pH anumit pentru fiecare lantanidă. Prin repetarea operațiilor se obțin lantanidele de înaltă puritate.

24.4.1. Lantanidele în stare metalică

Lantanidele în stare metalică se pot obține în același mod ca și La sau metalele alcalino-pămîntoase, prin electroliza clorurilor sau oxizilor, în stare topită (cu adaos de fondanți) sau prin reducerea halogenurilor cu Na sau K.

Tehnic se prepară mai ales un *„metal mixt"* (Mischmetall), adică un amestec de lantanide, în bună parte *ceritice* (lantanide ușoare, pînă la Eu), cu un conținut de aproximativ 50% Ce, 40% La, 3% alte metale rare și 7% Fe.

Acest *„metal mixt"* este „piroforic". Particulele mici, desprinse prin frecare cu un metal dur, se aprind. De aceea acest amestec de lantanide și fier se folosește pentru fabricarea „pietrelor" pentru brichete sau alte sisteme de aprinzătoare pentru gaz și benzină.

Tabela 88

Elementul	Densitate	p.t. °C	Elementul	Densitate	p.t. °C
Ce	6,8	815	Tb	8,3	1350
Pr	6,8	932	Dy	8,5	1400
Nd	7,0	840	Ho	8,8	—
Pm	(6,9)	—	Er	9,2	1250
Sm	6,9	1350	Tm	9,3	—
Eu	5,2	1150	Yb	7,0	1800
Gd	7,9	1264	Lu	9,7	1545

Metalele libere sînt cenușii, lucioase, își pierd luciul în aer umed. Punctele de topire ale lantanidelor cresc de la 815 °C pentru Ce, pînă la peste 1500 °C pentru Lu (tabela 88) și 1800 °C pentru Yb.

Multe dintre lantanide apar în două sau mai multe modificații alotropice, care se deosebesc atît prin rețeaua lor cristalină, cît și prin punctele de topire, greutate specifică etc. Lantanidele sînt paramagnetice, iar la temperaturi joase sînt feromagnetice. *Punctul Curie* este cel mai ridicat la Gd(302 °K), iar cel mai jos, 15 °K, la *Eu*.

La peste 300 °C, lantanidele (Ln) ard și se combină cu oxigenul formînd oxizi Ln_2O_3. Căldura de formare a acestor oxizi este mai mare decît la alte elemente.

Lantanidele eliberează hidrogen din apă, sînt atacate de acizi, dar nu de baze.

24.5. COMBINAȚII

24.5.1. Combinațiile lantanidelor trivalente (Ln^{3+})

Cele mai stabile combinații ale lantanidelor sînt cele în care sînt trivalente, cu excepția Ce, combinat cu oxigenul CeO_2. În combinațiile trivalente, proprietățile chimice și fizice ale compușilor lantanidelor sînt așa de asemănătoare încît izolarea unui compus pur al unei lantanide oarecare, este foarte dificilă.

Încălzite în hidrogen (50—300°), lantanidele absorb hidrogen și formează *hidruri interstițiale*; LaH_3, CeH_3, PrH_3, NdH_3 ..., care prezintă totuși compoziție stoechiometrică. La temperatură mai ridicată reacționează direct cu C, N, S, Te și formează respectiv *acetiluri* LnC_2, *nitruri* LnN, *sulfuri* și *telururi* $\overset{II}{Ln_2}\overset{II}{X_3}$. De asemenea, lantanidele se combină direct cu halogenii, formînd trihalogenuri, $\overset{I}{Ln}\overset{I}{X_3}$.

Oxizii lantanidelor se pot prepara ușor prin calcinarea sării unui oxiacid (oxalat, azotat și chiar sulfat). În apă, oxizii lantanidelor sînt insolubili

dar au caracter bazic. Bazicitatea scade de la *Ce* spre *Lu*. Unii oxizi, cum sînt Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 cristalizează într-o rețea hexagonală stratificată ca și La_2O_3; alți oxizi ai lantanidelor cristalizează în *rețea cubică*. Cei mai mulți oxizi ai lantanidelor *sînt colorați*, ca și sărurile de Ln^{3+}.

Hidroxizii lantanidelor cu compoziția $M(OH)_3$ sau MO(OH) sînt mai bazici decît $Al(OH)_3$, apropiindu-se mai mult de hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, dar sînt mai greu solubili decît aceștia. De aceea hidroxizii lantanidelor pot fi precipitați complet, cu soluții conținînd ioni de OH^-, chiar în prezența sărurilor de amoniu.

Adăugînd, picătură cu picătură, o soluție de hidroxid alcalin sau de amoniac, va precipita mai întîi $Lu(OH)_3$, iar treptat ceilalți pînă la $Ce(OH)_3$ deci în mod invers numerilor de ordine. $Sc(OH)_3$ precipită înaintea $Lu(OH)_3$, iar $La(OH)_3$ după precipitarea $Ce(OH)_3 \cdot Y(OH)_3$ precipită între hidroxizii de Ho și Dy, după cum se prevede din razele lor ionice.

În general, sărurile lantanidelor trivalente formează *cristalohidrați*. *Trifluorurile*, LnF_3, sînt greu solubile în apă. Celelalte halogenuri cristalizează cu 6 sau 7 H_2O, sînt colorate și solubile în apă. Căldurile lor de formare scad treptat pe măsură ce scad și razele ionilor de la Ce la Lu. Clorurile solubile formează *hidrați delicvescenți*, care la încălzire dau *oxicloruri*, LnOCl. Se pot obține cloruri anhidre prin clorurare la cald a amestecurilor de oxizi cu cărbune.

Azotații lantanidelor, $Ln(NO_3)_3$, cristalizează cu 4, 5 sau 6 molecule de apă. Prin încălzire se descompun, formînd mai întîi azotații bazici, apoi oxizii respectivi. Azotații au o stabilitate termică din ce în ce mai scăzută în serie Ce ... Lu. Se pot obține *azotații dubli* (acidocompleși) de forma $M^I_2[Ln(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$ sau $M^{II}[Ln(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$, care se utilizează la separarea lantanidelor.

Lantanidele cu acidul sulfuric formează *cristalohidrați* de tipul $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ precum și *sulfați anhidri*. Sulfații anhidri sînt pulberi hidroscopice, solubile în apă, dar solubilitatea lor scade mult la ridicarea temperaturii. Sulfații calcinați peste 1000 °C, se descompun și formează oxizii respectivi. Se obțin și *sulfați dubli*, $M^I[Ln(SO_4)_2] \cdot xH_2O$, servind uneori pentru separarea prin cristalizare funcționată a lantanidelor.

Se pot forma și *carbonați normali*, $Ln_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$ insolubili în apă și *carbonați dubli* ai lantanidelor $M^I[Ln(CO_3)_2] \cdot 6H_2O$, rezultați prin solvirea carbonaților normali în exces de carbonați alcalini.

De importanță deosebită este formarea *oxalaților* lantanidelor, $Ln(C_2O_4)_3$, care sînt greu solubili în apă, în acizii diluați sau chiar și în exces de oxalat de amoniu. Aceste proprietăți ale oxalaților au servit la separarea lantanidelor prin cristalizări fracționate.

Prin calcinarea oxizilor în curent de H_2S se obțin *sulfurile* normale Ln_2S_3. *Sulfura de ceriu* Ce_2S_3 este roșie și greu fuzibilă. La 300 °C reacționează cu Cl_2 sau HCl uscat. Ce_2S_3 se solvă în acizi tari. *Sulfurile* de Pr ... Dy sînt de culoare brun-neagră, iar cele de Ho ... Lu sînt galbene. Prin sinteza directă, la peste 1000 °C, se pot obține *azoturi*, de tipul LnN. Prin acțiunea carbonului asupra oxizilor în arc electric rezultă *carburile*, LnC_2, care se descompun cu apă formînd un amestec de acetilenă și metan. Pentru

unele lantanide (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) s-a stabilit și existența carburilor de tipul Ln_2C_3, iar Yb și Lu formează și carburi cu compoziția Ln_3C. Lantanidele formează și *boruri* de formula LnB_6. Unele dintre ele prezintă proprietatea de a emite electroni la temperaturi ridicate.

24.5.2. Combinațiile lantanidelor tetravalente

Ceriul și Praseedimul ating starea de oxidare IV prin pierderea unui electron de pe orbitalul $4f$ o dată cu electronii din orbitalii $5d$ și $6s$. *Hidroxidul ceros*, $Ce(OH)_3$, are tendința pronunțată de a se oxida. În contact cu aerul se colorează violet-albastru, fiind un amestec de Ce(III), și Ce(IV), și trece apoi în *hidroxidul ceric*, $Ce(OH)_4$, gelatinos, galben, mai slab bazic decît $Ce(OH)_3$, și decît hidroxizii elementelor vecine.

Prin calcinarea sărurilor ceroase ale acizilor volatili sau a $Ce(OH)_3$ se obține *oxidul ceric*, CeO_2, galben deschis, care la cald devine galben, iar la rece se deschide din nou la culoare. CeO_2 cristalizează în rețeaua fluoritei. CeO_2 este mai stabil decît Ce_2O_3 care, încălzit în O_2, dă CeO_2. Dacă se încălzește CeO_2 la 1000° în hidrogen, se formează Ce_4O_7 de culoare albastră închisă. CeO_2 se topește peste 2600° și după calcinare nu se mai dizolvă în HCl sau HNO_3, dar se dizolvă în H_2SO_4 cald, rezultînd *sulfatul ceric* $Ce(SO_4)_2$, galben în stare solidă și roșu în soluție. Ionul de Ce^{4+} formează *tetraperclorat*, $Ce(ClO_4)_4$, o sare normală. Dacă $Ce(OH)_4$ se dizolvă în HCl, se degajă Cl_2 și se formează $CeCl_3$.

$CeCl_4$ se cunoaște numai sub forma *acidului complex* $H_2[CeCl_6]$, roșu închis și sărurile sale, de exemplu: $(PyH)_2[CeCl_6]$. Acidul $H_2[CeCl_6]$, dacă se încălzește ușor, formează $CeCl_3$ incoloră, degajînd HCl și Cl_2:

$$2H_2[CeCl_6] = 2CeCl_3 + 4HCl + Cl_2.$$

Sărurile cerice se hidrolizează în contact cu apa dînd săruri bazice. *Sărurile ceroase* dau, cu H_2O_2 și NH_3, un *peroxid de ceriu* (IV) *hidratat*, roșu-brun intens. Ionul Ce^{4+} formează diferiți alți compuși. De exemplu, *sulfatul ceric* $Ce(SO_4)_2$, în soluție, nu mai dă reacțiile pentru Ce^{4+}, deci trebuie să fie un complex. De asemenea se obțin complecși cu acetilacetonă și Ce^{3+} și Ce^{4+} cristalizați: $CeA_3 \cdot 3H_2O$ și $CeA_4 \cdot 10H_2O$.

Ceriul a putut fi de mult obținut în stare pură, deoarece el se poate oxida ușor singur, alături de celelalte lantanide care rămîn în stare trivalentă. Potențialul de oxidare de la Ce^{3+} la Ce^{4+} este excepțional de mic (−1,6 volți). Datorită acestui fapt, Ce^{4+} are un caracter oxidant puternic, fiind ușor redus în soluție apoasă acidă, chiar de reducători slabi cum sînt: Fe^{2+}, $NaNO_2$, KJ, H_2O_3, oxalic, ș.a. De exemplu, în soluțiile acide pot avea loc următoarele reacții:

$$2KJ + 2Ce(SO_4)_2 = J_2 + Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$
$$2FeSO_4 + 2Ce(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3$$
$$Na_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 = 2CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$$

Pe sistemul oxido-reducător

$$\underset{\text{(incolor)}}{Ce^{3+}} \rightleftarrows \underset{\text{(galben)}}{Ce^{4+}} + e^-$$

se bazează metodele utilizate în oxidimetrie (cerimetrie). Sub acțiunea luminii, soluțiile apoase de săruri de Ce(IV) se reduc fotochimic, punînd în libertate oxigenul din apă:

$$2Ce^{4+} + H_2O + h\nu \rightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + {}^1/_2O_2$$

Se presupune și existența *sulfurii* CeS_2, dar considerații asupra proprietăților magnetice ale sulfurilor LaS_2 și CeS_2 duc la concluzia că acești complecși trebuie să fie formulați $La_2S_3 \cdot S$ și $Ce_2S_3 \cdot S$.

Se cunosc și *acido complecși* ai Ce^{4+}, de exemplu: $K_4[Ce(SO_4)_4]\ 2H_2O$ foarte puțin solubil și $(NH_4)_6[Ce(SO_4)_5] \cdot 2H_2O$ de culoare galben-portocalie, cristalizați monoclinic. De asemenea Na_2CeO_3, rezultat prin încălzirea împreună a $\overset{IV}{Ce}O_2$ și Na_2O.

Prazeodimul formează ioni Pr^{4+}, dar aceștia se reduc așa de ușor încît oxidează ionii Ce^{3+}. Dacă se calcinează în aer săruri de Pr^{3+}, de culoare verde (săruri cu acizi volatili), se obține, în loc de Pr_2O_3, un oxid negru-brun, de compoziție Pr_6O_{11}, deci deficient în anioni (O^{2-}). Dacă acest oxid Pr_6O_{11} se topește cu clorat de potasiu, rezultă PrO_2 negru, cu rețea de fluorită.

Prin încălzirea acestor oxizi superiori în curent de H_2, se formează trioxidul normal, Pr_2O_3, incolor. Prin tratarea PrO_2, cu acizi oxigenați (H_2SO_4) se degajă O_2 și se formează săruri de $\overset{III}{Pr}$ normale. Din PrO_2 și Na_2O rezultă prazeodimatul, $Na_2[PrO_3]$, ca și la ceriu. Altă reacție:

$$2PrO_2 + 8HCl = 2PrCl_3 + 2Cl_2 + 4H_2O$$

Se cunoaște TbO_2, dar orice alte evidențe asupra tetravalenței Tb, nu sînt încă convingătoare. Se presupune existența TbF_4 și ai compușilor de forma $M_n[TbF_{x+4}]$ în care M = K, Rb, Cs și $x \geqslant 2$. De asemenea se pot forma compuși cu Nd^{4+} și Dy^{4+} cum sînt $Cs_3[NdF_7]$ și $Cs_3[DyF_7]$.

24.5.3. Combinațiile lantanidelor în stare bivalentă

Samariu, europiu și **yterbiu** formează compuși în care sînt bivalenți. În această stare, Sm și Eu au electroni neîmperechiați pe substratul $4f$; compușii respectivi sînt colorați și paramagnetici. Yb în stare de oxidare 2^+ își completează substratul $4f$, prin transferarea electronului din substratul $5d$ pe un orbital $4f$. Unii compuși sînt colorați. $YbCl_2$ anhidră este diamagnetică.

Compușii de Sm^{2+} se pot obține fie prin reducerea unui compus ($SmCl_3$) cu un amalgan alcalin, în soluție de alcool absolut, în care $SmCl_2$ este inso-

lubil, fie prin încălzirea $SmCl_3$ ($EuCl_3$, $YbCl_3$) anhidră în curent de H_2, rezultînd $SmCl_2$ brună și HCl.

Sulfatul, cromatul și *fosfatul*, puțin solubili, pot fi precipitați dintr-o soluție proaspătă de SmJ_2. *Diiodura de* Sm, solid de culoare verde închis și cu p.t. 840°, se poate obține prin reducerea SmJ_3 cu H_2 la 300°. SmJ_2 se dizolvă în apă și dă o soluție verde, dar la ședere se degajă H_2 și se precipită $Sm(OH)J_2$. Se cunoaște SmO și alt oxid nestoechiometric, $SmO_{0,4-0,6}$.

Dihalogenurile europiului, EuX_2 (X = F, Cl, Br, J) pot fi obținute prin reducerea trihalogenurilor în curent de H_2, peste 600°. EuF_2 are rețeaua fluoritei; *diclorura* $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ se aseamănă cu $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Dihalogenurile și sulfurile se oxidează foarte repede la aer. EuS, EuSe și EuTe sînt solide negre, rezultate prin încălzirea $EuCl_2$ cu S(Se,Te) în curent de hidrogen. Toate au rețeaua NaCl și momente magnetice mari (7,4—7,9 μB). Halogenurile de Yb (II) se obțin la fel. $YbCl_2$ anhidră este diamagnetică. *Sulfații* de Eu(II) și de Yb(II) se pot obține mai ușor, prin reducerea electrolitică a sărurilor lor trivalente, cu un catod de mercur, în prezența ionilor SO_4^{2-}. Sulfații $EuSO_4$ și $YbSO_4$, care se formează se precipită în timpul electrolizei, fiind insolubili în apă (asemănare cu $BaSO_4$). În general se constată o asemănare între compușii Eu(II) și Yb(II) cu compușii corespunzători ai metalelor alcalino-pămîntoase.

Prin schimbarea stării de oxidare, în care compușii au alte proprietăți chimice, se pot obține unele lantanide în stare de mare puritate. De exemplu, dacă se pleacă de la o fracțiune care conține numai Tm și Yb sau numai Lu și Yb, obținute prin cristalizări fracționate, dar care nu se mai pot separa prin recristalizare, se supune unei reduceri electrolitice. Astfel se separă $YbSO_4$ pur și rămîne în soluție $Tm_2(SO_4)_3$ sau $Lu_2(SO_4)_2$ solubili, de asemenea în stare pură. În acest fel, dispar dificultățile metodelor de separare clasică. Utilizînd și schimbătorii de ioni, s-a izbutit să se obțină combinațiile lantanidelor în stare de puritate înaltă.

24.6. UTILIZĂRI

S-a indicat mai sus că lantanidele și în special Ce, în *„metal amestecat"* (Mischmetall) se întrebuințează ca *„aliaj piroforic"* pentru aprinderea gazelor și vaporilor combustibili. *Oxidul de ceriu* ($+ThO_2$) se folosește pentru sitele de oxizi Auer; $Ce^{IV}(SO_4)_2$ pentru scopuri analitice, (*cerimetrie*).

Amestec de oxizi ai lantanidelor servește pentru decolorarea sticlei. Azotații de lantanide se amestecă cu pulbere de Mg pentru pulberi de lumină strălucitoare. Cărbuni impregnați cu acești oxizi (CeO_2) dau o lumină albă deosebit de strălucitoare. La lămpile cu arc pentru proiecții cinematografice se folosesc cărbuni care conțin pînă la 60% fluoruri ceritice. Amestec de metale ceritice se întrebuințează în calitate de componenți ai unor aliaje

sau ca desoxidanţi pentru aliajele metalelor uşoare. Combinaţiile curate de Ce, Pr şi Nb servesc pentru colorarea sticlei, emailurilor şi porţelanurilor. Uneori combinaţiile de Ce se întrebuinţează pentru argăsirea părului din care se fabrică pălăriile de pîslă.

Mici cantităţi de ceriu servesc uneori ca activatori pentru unii catalizatori.

Europiu şi gadoliniu, Sm şi Dy prezintă o putere de absorbţie a neutronilor cu totul deosebită. De aceea se întrebuinţează în reactorii nucleari pentru reglarea fluxului de neutroni sau ca un paravan foarte eficace contra neutronilor. Ce_2O_3 adăugat sticlei de plumb împiedică întunecarea ei sub acţiunea razelor gama şi se întrebuinţează ca viziere de sticlă în tehnica nucleară.

Capitolul 25

ACTINIDELE

25.1. ASPECTE GENERALE — STRUCTURĂ

În sistemul periodic, după *actiniu*, care este un element metalic tranziţional ca şi lantanul, urmează o serie de 14 elemente (analogă lantanidelor) numite *actinide*. În atomii acestor elemente se completează succesiv substratul $5f$, cu 14 electroni, ca şi substratul $4f$ de la lantanide.

Dintre elementele considerate azi ca actinide se cunosc de mult două elemente, toriu şi uraniu, care sînt destul de răspîndite în natură, $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ % Th şi $2{,}9 \cdot 10^{-4}$% U, în timp ce numai $6{,}1 \cdot 10^{-14}$ % Ac şi $9{,}0 \cdot 10^{-11}$ % Pa. Majoritatea actinidelor provin, fie din dezintegrări nucleare ale unor elemente radioactive naturale, fie că au fost obţinute pe cale artificială prin reacţii nucleare.

Multe din ele s-au obţinut numai în cantităţi extrem de mici. Toate actinidele sînt radioactive. În tabela 89 sînt indicate structurile electronice ale actinidelor.

Tabela 89

Structura electronică a actinidelor

	K	L	M	N	O	P	Q
Actiniu, $_{89}$Ac	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Toriu, $_{90}$Th	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}$	$6s^2p^6d^2$	$7s^2$
Protactiniu, $_{91}$Pa	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^2$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Uraniu, $_{92}$U	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^3$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Neptuniu, $_{93}$Np	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^4$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Plutoniu $_{94}$Pu	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^6$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Americiu, $_{95}$Am	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^6$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Curium, $_{96}$Cm	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^7$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Berkelyu, $_{97}$Bk	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^8$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$
Californiu, $_{98}$Cf	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{10}$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Einstaniu, $_{99}$Es	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{11}$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Fermiu, $_{100}$Fm	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{12}$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Mendeleviu, $_{101}$Md	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{13}$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Nobeliu, $_{102}$No	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{14}$	$6s^2p^6$	$7s^2$
Lawrenciu, $_{103}$Lw	2	8	18	32	$5s^2p^6d^{10}f^{14}$	$6s^2p^6d^1$	$7s^2$

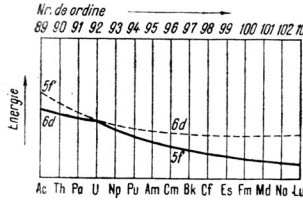


Fig. 106. Stabilitatea nivelelor de energie 5*f* și 6*d* la actinide.

Elementul 104, „Eka-Hafniu", descoperit în 1965, la Dubna (URSS), nu mai este un actinid, ci un element tranziţional corespunzător $_{72}$Hf şi numit *Kurciatov* (Ku).

Datorită faptului că elementele toriu, protactiniu şi uraniu prezintă combinaţii cu valenţe maxime, respectiv 4, 5 sau 6, au fost considerate la început ca omologi superiori ai Hf, Ta respectiv W. Deşi mulţi autori descriu aceste elemente (Th, Pa, U) la subgrupele secundare IV, V respectiv VI, totuşi ele sînt în realitate elemente actinidice. Şirul elementelor de după uraniu, de la neptuniu pînă la lawrenciu obţinute pe cale artificială, nu prezintă nici o asemănare cu elementele care urmează în sistemul periodic după wolfram, adică Re, Os, Ir, Pt ... şi cum elementele 93 ... 103 se obţin direct sau indirect din uraniu, au fost numite elemente „transurane", iar împreună cu Th, Pa şi U formează grupa *actinidelor*.

La actinide, electronii exteriori sînt atraşi mai slab de către nucleul lor atomic, decît la lantanide, deoarece la actinide se interpun straturi interioare ce cuprind electroni mai numeroşi. La actinide substraturile 5*f* şi 6*d* se stabilizează cu creşterea numărului atomic, în mod ceva mai deosebit decît în seria lantanidelor. La actinidele uşoare, pînă la U inclusiv, sînt mai stabili orbitalii 6*d*; la actinidele mai grele, Np ... Lw, orbitalii 5*f* devin mai stabili (fig. 106). De aici şi comportarea chimică deosebită la actinidele uşoare, în comparaţie cu lantanidele. La toriu, electronul neculpat din 5*f* se transferă în 6*d* mai stabil.

La actinidele 91 ··· 95 (Pa ... Am), energiile substraturilor 5*f* şi 6*d* sînt puţin diferite între ele şi electronii se pot transfera uşor între aceste două substraturi. Numai aşa se poate explica polivalenţele observate la U, Np, Pu şi Am. În stare de oxidare maximă, în special Th, Pa şi U folosesc toţi electronii din substraturile 5*f*, 6*d* şi 7*s*. Toriu însă nu are electroni în 5*f*, ci numai $6d^2$ şi $7s^2$, deci prezintă valenţa maximă 4+. Protactiniu are configuraţia $5f^2$, $6d^1$ şi $7s^2$, deci nu poate avea valenţa mai mare de 5^+. Tot aşa Uraniu cu configuraţia $5f^3$, $6d^1$ şi $7s^2$, poate avea valenţa maximă 6^+. Aceasta pentru motivul că în stratul 5 mai rămîn încă 18 electroni, iar în stratul 6, încă 8 electroni, configuraţii mult mai stabile. Faţă de valenţa maximă 4^+, 5^+ sau 6^+, actinidele uşoare pot avea mai multe trepte de valenţă inferioare, după cum se vede în tabloul următor:

$_{90}$Th: (II), III, IV

$_{91}$Pa: III, IV, V

$_{92}$U: (II), III, IV, V, VI

$_{93}$Np: (II), III, IV, V, VI (ca şi la U)

$_{94}$Pu: (II), III, IV, V, VI

$_{95}$Am: (II), III, IV, V, VI.

La elementele următoare Np, Pu și Am pentru valențele mai mari decît III, sînt angajați 1, 2 sau 3 electroni din substratul 5*f*. Din această cauză, elementele U, Np, Pu și Am au proprietăți chimice asemănătoare, dar stabilitatea stării hexavalente scade de la uraniu spre plutoniu, iar la americiu cea mai stabilă este starea trivalentă. La elementele următoare, Cm ... Lw, electronii de valență din substratul 5*f* sînt mai puternic legați, datorită creșterii sarcinii pozitive a nucleului. De aceea valența cea mai stabilă a curiumului este numai III, din cauză că orbitalii 5*f* sînt ocupați cu cîte un electron, ceea ce duce la stabilitatea stratului. La berkeliu se pot obține foarte rar și combinații cu valența IV, iar la Californiu treapta de valență III este foarte stabilă. Aceste comportări permit ca și actinidele, considerate în treapta de valență III, să fie aranjate într-o periodicitate corespunzătoare lantanidelor.

incolor Ac^{3+}	— Th^{3+}	— Pa^{3+}	purpur U^{3+}	violet Np^{3+}	albastru Pu^{3+}	roz Am^{3+}	incolor Cm^{3+}
Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	Es^{3+}	Fm^{3+}	Md^{3+}	No^{3+}	Lw^{3+}

Pentru actinidele ușoare, Ac ... Am, s-a putut stabili structura cristalină a combinațiilor lor (cu ajutorul razelor X) și s-a putut calcula razele lor ionice. Ca și în cazul lantanidelor, la actinide se observă de asemenea o descreștere a razelor ionice o dată cu creșterea numărului atomic (tabela 90).

Prin urmare contracțiile atomilor și ionilor în acest sens, sînt caracteristice pentru seriile de elemente cu substraturi interioare în curs de completare. Razele ionilor trivalenți ai actinidelor sînt mai mici decît razele ionilor trivalenți ai lantanidelor corespunzătoare, datorită sarcinilor nucleare pozitive mai mari la actinide, care atrag electronii mai puternic.

Denumirea actinidelor.

Numele elementelor $_{93}Np$, și $_{94}Pu$ sînt acelea ale planetelor din sistemul solar, de după Uranus, adică Neptun și Pluton.

Tabela 90

Contracția actinidelor

Actinide	Ac^{3+}	Th^{3+}	Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}
razele M^{3+} în Å	1,11	(1,08)	(1,06)	1,04	1,02	1,01	1,00
Actinide	—	Th^{4+}	Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}
razele M^{4+} în Å	—	0,95	—	0,89	0,88	0,86	0,85
Lantanide	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
razele Ln^{3+} în Å	1,22	1,18	1,16	1,15	(1,14)	1,13	1,13

Elementul $_{95}$Am care are în cele trei straturi exterioare aceeași configurație electronică cu lantanidul $_{63}$Eu.

$$_{63}\text{Eu}: \ [\text{Xe}]\ 4f^{6}5d^{1}6s^{2}$$
$$_{95}\text{Am}: \ [\text{Rn}]\ 5f^{6}6d^{1}7s^{2}$$

și după cum elementului 63 i s-a dat *numele lumii vechi*-Europa, în mod asemănător s-a dat noului element 95, numele *lumii noi* America. Numirea elementului $_{97}$Cm este dat în cinstea savanților M a r i e și P i e r r e C u r i e.

Numirile elementelor 97 și 98 corespund numirilor orașului Berkeley și a statului California, unde s-au obținut pentru prima dată elementele $_{97}$Bk și $_{98}$Cf. În sfîrșit, numirile elementelor $_{99}$Es, $_{100}$Fm, $_{101}$Md, $_{102}$No, și $_{103}$Lw, sînt cele ale savanților cunoscuți: A l b e r t E i n s t e i n (1879—1955), E n r i c o F e r m i (1901—1954), D m i t r i M e n d e l e e v (1834—1907), A l f r e d N o b e l (1833—1896) și E r n s t O r l a n d o L a w r e n c e (1901—1958). Numirea elementului 104 a fost fixată cu numele *Kurciatov* (Ku), savant sovietic.

25.2. OBȚINEREA ACTINIDELOR

Toriu se găsește în natură, de obicei în minereul *monazitic*, care este un amestec izomorf de fosfați ai lantanidelor cuprinzînd 1...18% Th sub formă de fosfat și silicat. Un alt mineral, numit *thorianita*, format mai ales din ThO_2, se găsește împreună cu uraniu într-un minereu din Ceylon. Sub formă de oxid, toriu a fost descoperit în 1828 de către B e r z e l i u s, într-un mineral din Norvegia. Numele vine din mitologia nordică de la „zeul tunetului" numit Thor, și mineralul respectiv a fost numit *torită* ($ThSiO_4$).

Uraniu a fost descoperit, înaintea toriului, de către K l a p r o t (1789), într-o *pechblendă* și i s-a dat numele de uran, după planeta Uranus, descoperită cu cîțiva ani mai înainte (1781) de H e r s c h e l. Uraniul se găsește în multe minereuri mai ales ca pechblendă (uraninit) corespunzînd formulei U_3O_8, care conține și alți oxizi metalici (de Fe, Pb, Ca, Th, lantanide). Pechblenda se găsește în R. S. Cehoslovacia în munții Boemiei, în Norvegia, în SUA, în Congo Canada, URSS, etc. Alt minereu de uran este *carnotita*, un uranovanadat de potasiu, $KUO_2(VO_4)\cdot 1^1/_2H_2O$ și alte minerale.

Protactiniu, Pa, a fost descoperit în 1918 de către Otto Hahn și Lisa Meitner și, independent, de către Soddy și Cranston. Numele de *protactinium* înseamnă *primul în serie*, considerat ca un premergător al actiniului și, la început, ca un homolog al tantalului.

Neptuniu, Np, a fost obținut artificial (1940), de cercetătorii americani E. M. McMillan și P. H. Abelson ca produs succesiv în urma bombardării $^{238}_{92}$U cu neutroni lenți:

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U} \xrightarrow[23,5\,\text{m}]{\beta^-} {}^{239}_{93}\text{Np}$$

sau prin bombardarea uraniului $^{238}_{92}$U cu neutroni rapizi:

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{237}_{92}\text{U} + 2{}^{1}_{0}\text{n} \xrightarrow[6,75\ \text{zile}]{\beta^-} {}^{237}_{92}\text{Np}$$

(un izotop al $^{239}_{93}Np$) are timpul de înjumătățire $\tau = 2{,}33$ zile, iar pentru $^{237}_{93}Np$ $\tau = 2{,}20 \cdot 10^6$ ani, care emite particule α.

Reacțiunile indicate mai sus se petrec și în pila de uran, unde se acumulează izotopul $^{237}_{93}Np$ cu viață lungă, iar izotopul $^{239}_{93}Np$ cu viață scurtă, se transformă în $^{239}_{94}Pu$ cu viață lungă.

Plutoniu Pu. Tot în anul 1940, G. T. Seaborg E. M. McMillan, A.C.Wahl și J. W. Kennedy au obținut al doilea element transuranic, plutoniu, prin bombardarea uraniului $^{238}_{92}U$ cu deuteroni.

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[-2n]{+d} {}^{238}_{93}Np \xrightarrow{-\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$$

$^{238}_{94}Pu$ este un izotop al plutoniului cu $\tau = 89{,}6$ ani, emițător de radiații α. Un proces nuclear prin care se obține alt izotop al plutoniului este următorul:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{+\text{n lenți}} {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23{,}5\ \text{min}]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2{,}33\ \text{zile}]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

Acest izotop $^{239}_{94}Pu$ are viață mai lungă. $\tau = 2{,}43 \cdot 10^4$ ani, și emite particule α. Azi plutoniu se poate prepara în cantități mari în așa numita *„pilă de plutoniu"*, care produce mai multe kilograme de $^{239}_{94}Pu$ zilnic. Plutoniu prezintă mulți alți izotopi, printre care cel cu viața cea mai lungă este $^{242}_{95}Pu$, α-radioactiv, cu $\tau = 5 \cdot 10^5$ ani. În natură se găsește Pu în cantități extrem de mici ($1 \cdot 10^{-15}$) ca produs rezultat în unele minerale cum este pechblenda sau carnotitul, în urma absorbției neutronilor de diferite origini.

Americiu. Am. Cercetătorii G. T. Seaborg, R. A. James, și L. O. Morgan, au obținut în anul 1944, un izotop al americiului prin bombardarea $^{238}_{92}U$ cu particule α de mare energie (40MeV):

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[-n]{+\alpha} {}^{241}_{94}Pu \xrightarrow[13{,}0\ \text{a}]{-\beta^-} {}^{241}_{95}Am \xrightarrow[470\ \text{a}]{\alpha} {}^{237}_{92}Np$$

Acest izotop, $^{241}_{95}Am$, are o viață de $\tau = 470$ ani, emite particule α și se transformă în $^{237}_{93}Np$ de viață lungă ($\tau = 2{,}2 \cdot 10^6$ ani). Cel mai stabil izotop al americiului este $^{243}_{95}Am$, cu $\tau = 8{,}3 \cdot 10^3$ ani cu emitere de particule α.

Curiu, Cm, a fost obținut înainte de americiu, tot în anul 1944, de către G. T. Seaborg, R. M. James, și A. Ghiorso prin bombardarea $^{239}_{94}Pu$ cu particule α de energie mare (40MeV):

$$^{239}_{94}Pu \xrightarrow[-n]{+\alpha} {}^{242}_{96}Cm$$

Acest izotop al curiumului se poate obține și prin bombardarea americiului $^{241}_{95}Am$ cu neutroni:

$$^{241}_{95}Am \xrightarrow[\gamma]{+n} {}^{242}_{95}Am \xrightarrow[16,01\ ore]{\beta^-} {}^{242}_{96}Cm$$

$^{242}_{96}Cm$ are o viață de înjumătățire $\tau = 162,5$ zile și prin dezintegrare α se transformă într-un alt izotop al plutoniului $^{238}_{94}Pu (\tau = 90$ ani).

Berkeliu, Bk, a fost obținut la sfîrșitul anului 1949 de către A. Ghiorso, S. G. Thompson și G. T. Seaborg prin bombardarea americiului $^{241}_{95}Am$ cu particule α de energie 35 MeV:

$$^{241}_{95}Am \xrightarrow[-2n]{+\alpha} {}^{243}_{97}Bk$$

Berkeliu este α-radioactiv, cu timp de înjumătățire de $\tau = 4,6$ ore. Diferiții izotopi ai berkeliului au timpul de înjumătățire cuprins între cca. 3 ore pînă la 290 zile.

Californiu, Cf, rezultă prin bombardarea curiului $^{242}_{96}Cm$ cu particule α de 35 MeV:

$$^{242}_{96}Cm \xrightarrow[-2n]{+\alpha} {}^{244}_{98}Cf,$$

care este un emițător de particule α, cu timp de înjumătățire de 45 minute. Californiu o fost obținut în anul 1950 de către S. G. Thompson, K. Street jr., A. Ghiorso și G. T. Seaborg.

Californiu se poate obține prin bombardarea $^{238}_{92}U$ cu nuclee de carbon de energie 120 MeV:

$$^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{244}_{99}Cf + 6\,{}^{1}_{0}n \quad \text{sau} \quad {}^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{246}_{98}Cf + 4\,{}^{1}_{0}n$$

Ultimul, $^{246}_{98}Cf$, are un timp de înjumătățire de 35,7 ore.

Izotopul californiului cu cea mai lungă viață are $\tau = 400$ ani.

Einsteiniu, Es, obținut în 1954 de mai multe grupe de cercetători prin acțiunea nucleelor de azot asupra $^{238}_{92}U$, sau prin bombardarea plutoniului cu neutroni sau bombardarea californiului cu deuteroni:

$$^{249}_{98}Cf \xrightarrow[-3n]{+d} {}^{248}_{99}Es$$

Se cunosc mai mulți izotopi ai einsteinului cu timp de înjumătățire de la cîteva minute pînă la aproximativ o lună.

Fermiu, Fm, obținut în 1954 împreună cu Es, la acțiunea neutronilor de concentrație mare asupra plutoniului:

$$^{239}_{94}Pu + 15\,{}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{245}_{100}Fm + 6\beta^- \quad \text{sau} \quad {}^{241}_{94}Pu + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{250}_{100}Fm + 4\,{}^{1}_{0}n$$

Se poate obține și prin bombardarea $^{238}_{92}U$ cu nuclee de oxigen:

$$^{238}_{92}U + ^{16}_{6}O \rightarrow ^{250}_{100}Fm + 4\,^{1}_{0}n \text{ (G. Seaborg)}$$

sau din californiu, fie sub acțiunea particulelor α, fie prin bombardarea cu nuclee de beriliu.

Masa izotopilor fermiului variază între 250 și 256, iar timpul de înjumătățire de la jumătate de oră pînă la 15 ore.

Mendeleviu, $^{256}_{101}Md$ a luat naștere prin bombardarea einsteiniului cu particule α. Primele rezultate au fost obținute în 1955 de către A. Ghiorso și G. T. Seaborg:

$$^{253}_{99}Es \xrightarrow[-n]{+\alpha} {}^{256}_{101}Md$$

Mendeleviu are un timp de înjumătățire de la aproximativ o jumătate de oră pînă la cîteva ore, descompunîndu-se prin fisiune spontană în două bucăți de atom.

Nobeliu $^{254}_{102}No$, se formează din $^{244}_{96}Cm$ bombardat cu ioni (nuclee) de carbon. A fost obținut în anul 1957;

$$^{244}_{96}Cm + ^{13}_{6}C \xrightarrow{6\beta^-} {}^{251}_{102}No + 6\,^{1}_{0}n;$$

$$^{241}_{94}Pu + ^{16}_{8}O \xrightarrow{8\beta^-} {}^{254}_{102}No + 3\,^{1}_{0}n;$$

Lawreneiu $^{257}_{103}Lw$ este menționat în anul 1961 ca obținut prin bombardarea californiului cu ioni de bor accelerați:

$$^{250}_{98}Cf + ^{10,11}_{5}B = {}^{257}_{103}Lw + x\,^{1}_{0}n$$

A fost studiat de A. Ghiorso, Sikkeland, Larsch, și Latiner în laboratorul de la Universitatea din Barkeley (California), unde s-au obținut multe din elementele transurane descrise.

În anul 1964 s-a anunțat că la Institutul unificat de cercetări nucleare de la Dubna (URSS) a fost obținut un nou element radioactiv, cu timp de înjumătățire de 0,3 secunde, elementul 104. Sinteza acestui element se realizează foarte greu prin bombardarea $^{242}_{94}Pu$ cu ioni de neon($^{22}_{10}Ne$). Noul element ar avea masa atomică 260, dar nu mai este un actinid, ci ar fi un Eka-Hafniu (Kurciatov, Ku).

Elementele transuranice se pot obține și prin captare succesivă de neutroni, adică prin reacții (n, γ) pînă ce unul din izotopii formați, avînd un exces de neutroni, elimină un electron și se transformă într-un element cu sarcina nucleară mai mare cu o unitate, decît acela din care rezultă. Elementele transuranice pot lua naștere și prin bombardarea cu particule de energie mare, mărindu-li-se energia în mașini acceleratoare de particule (ciclotroane, fazotroane, sincrofazotroane ...).

Cu cît unele elemente transurane sînt mai grele cu atît crește proprietatea lor de a fisiona spontan. De exemplu, timpul de înjumătățire, în acest sens, pentru $^{236}_{92}U$ este de $2 \cdot 10^{16}$ ani, pentru $^{254}_{100}Fm$ este de numai 200 zile, pentru Ku — 0,3 sec.

25.2.1 OBȚINEREA SUB FORMĂ METALICĂ A ELEMENTELOR DIN SERIA ACTINIDELOR

Asemănarea dintre actinide se manifestă, de exemplu și în posibilitatea de obținere a lor în forma metalică, din halogenurile respective, prin reducere (sau deslocuire) cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase. Astfel:

Toriu metalic se poate realiza prin reducerea fluorurii sau clorurii duble, $K_2(ThF_6)$ sau $K_2(ThCl_6)$ cu sodiu sau potasiu. În aceste condiții însă, rămîne impurificat cu oxid sau cu azotură de toriu. În stare pură, toriu se obține prin metoda van Arkel, adică descompunerea termică a ThI_4 ca și la Ti sau Zr. Atît Th cît și U se mai pot obține și prin reducerea la cald a tetraclorurilor lor cu NaH sau CaH_2.

Protactiniu metalic se obține, fie prin descompunerea PaI_5 după metoda van Arkel, fie prin reducerea PaF_4 cu vapori de bariu la temperatura de 1400°C.

Uraniu în stare metalică, rezultă și prin reducerea oxidului UO_3 cu cărbune în cuptor electric, dar impurificat cu carbură de uraniu, UC. Uraniu pur, necesar pentru reactoarele nucleare, se poate realiza prin reducerea UF_4 cu calciu foarte pur:

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$$

Reducerea se realizează în recipiente de fluorită, în atmosferă de gaz inert sau în vid.

Np, Pu, Am și Cm metalici rezultă prin reducerea trifluorurilor sau tetrafluorurilor respective cu vapori de bariu, la 1200°C.

25.3. PROPRIETĂȚILE ACTINIDELOR ÎN STARE METALICĂ

Th, Pa, U, Np Pu și Am în stare metalică au culoarea albă sau albă-cenușie, cu luciu caracteristic, dar uraniu se acopere repede cu un strat de oxid. Toriu și uraniu sînt moi și se pot prelucra mecanic, sînt ductile ca și platina. Cîteva constante fizice sînt înscrise în tabela 91.

Uraniu, neptuniu și plutoniu prezintă 3 pînă la 6 stări alotropice, precum și mulți izotopi, toți radioactivi, ceea ce este o proprietate generală a tuturor actinidelor.

Tabela

Constante fizice ale actinidelor ușoare

	p.t. °C	p.f. °C	greutate specifică	raza atomică Å
$_{90}$Th	1827	3530	11,71	1,79
$_{91}$Pa	1600	—	15,37	1,63
$_{92}$U	1133	3500	18,7	1,54
$_{93}$Np	637	—	19,30	1,55
$_{94}$Pu	640	—	19,73	1,63
$_{95}$Am	830	2500	11,7	1,73

Toriu nu este atacat de acizii diluați, dar se dizolvă ușor în acid clorhidric concentrat și în apă regală. Uraniul se dizolvă în acizi mult mai ușor decît toriu. Uraniu reacționează mai ușor decît toriu cu mulți metaloizi (oxigenul, halogenii etc.).

Cercetarea chimică a fost mult îngreunată, datorită nu numai dezintegrării radioactive a actinidelor ci și faptului că la început s-au obținut în cantități foarte mici, de ordinul microgramelor și unele, în cantități de numai cîteva zeci de atomi. Pentru aceasta a fost necesar să se pună la punct și o serie de metode ultramicrochimice speciale. De exemplu, toate reacțiile se execută în capilare cu diametrul mai mic de 0,5 mm la microscop, cîntăriri cu balanțe ultrasensibile cu fir de cuarț, cu sensibilitate de 10^{-8} g.

25.4. COMBINAȚIILE ACTINIDELOR

Din punct de vedere chimic, actinidele se pot împărți în *actinide ușoare*, de la $_{90}$Th la $_{95}$Am, și *actinide grele*, de la $_{96}$Cm la $_{103}$Lw. Actinidele grele se diferențiază extrem de puțin unele de altele, comportîndu-se ca și lantanidele corespunzătoare. Se manifestă mai ales numai în stare de valență III, de unde rezultă că electronii de valență sînt cei trei electroni exteriori, $6d^1$ și $7s^2$.

Mult mai bine se cunosc actinidele ușoare. Acestea absorb hidrogen chiar la temperatura obișnuită sau și mai bine la temperaturi ridicate, cînd pot să reacționeze și cu borul, carbonul, azotul, oxigenul, sulful, halogenii. Compușii elementelor 90—95 se pot obține în stare bivalentă și trivalentă numai prin reacții pe cale uscată Aceste combinații nu sînt stabile în soluție, descompun apa cu degajare de hidrogen și trec în stări de valență superioare.

25.4.1. Hidrurile obținute sînt următoarele:

	ThH_2	—	—	PuH_2	AmH_2
	—	UH_3	NpH_3	PuH_3	—
Th_3H_4	$TgH_{3,75}$	—	—	—	—

Toate aceste *hidruri* se prezintă ca pulberi de culoare neagră.

Hidrura de uraniu, UH_3, este solidă, fragilă și are o conductibilitate electrică comparativă cu a metalelor.

Prin combinare cu azotul se formează *azoturi* de diferite tipuri:

—	—	UN	NpN	PuN
Th_2N_3	—	U_2N_3	—	—
—	PaN_2	UN_2	—	—
Th_3N_4	—	—	—	—

Cu carbonul și borul dau *carburi*, respectiv *boruri*:

—	UC	NpC	PuC	TbB_4	UB
—	U_2C_3	Np_2C_3	Pu_2C_3	ThB_6	UB_{12}
ThC_2	UC_2	—	—	—	—

25.4.2. Oxizi

La temperaturi ridicate, actinidele se combină cu oxigenul și pot forma direct sau indirect (prin calcinarea sărurilor oxigenate sau nu) diferite tipuri de oxizi, cum se vede în tabloul următor:

—	ThO	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	—
Ac_2O_3	—	—	—	—	Pu_2O_3	Am_2O_3	Cm_2O_3
—	ThO_2	$PaO_{2-2,3}$	$UO_{2-2,3}$	NpO_2	PuO_2	AmO_2	CmO_2
—	—	Pa_2O_5	U_3O_8	Np_3O_8	—	—	—
—	—	—	UO_3	—	—	—	—

Toriu formează și un *oxid-acvat*, $ThO_2 \cdot xH_2O$. În general, *oxizii* actinidelor au compoziții nestoechiometrice. Oxizii inferiori, MO, sînt nestabili și se obțin prin reducerea energică a oxizilor superiori cu hidrogen la temperaturi ridicate. Oxizii MO, cristalizează în rețea NaCl, iar *bioxizii*, MO_2, cristalizează în rețeaua fluoritei. Aceștia din urmă se obțin prin calcinarea altor oxizi sau a azotaților. În aceste condiții uraniu formează U_3O_8, care, foarte probabil, conține uraniul în două trepte de valență: $U^{V}_{2}U^{VI}O_8$ sau $U_2O_5 \cdot UO_3$. De fapt numai singur uraniu, dintre toate actinidele, se poate obține și sub forma oxidului UO_3, în care uraniu este hexavalent.

În treapta de valență VI, uraniu, neptuniu, plutoniu, și americiu formează *oxiioni* caracteristici, de forma MO_2^{2+}, care sînt specifici acestor actinide și nu se întîlnesc, de exemplu, la molibden sau wolfram, care de asemenea au valența maximă șase.

Oxiionii, UO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+} și AmO_2^{2+}, sînt stabili datorită participării electronilor 5*f*, la formarea legăturilor. Aceste legături sînt colineare, atomii

de oxigen fiind situați de o parte și de alta a atomului metalic $(O=M=O)^{2+}$, după cum s-a stabilit cu ajutorul razelor X. Se cunosc și oxizii UO_2^+, NpO_2^+, PuO_2^+ și AmO_2^+ destul de stabili, în care metalele au valența 5+.

În stare hexavalentă U, Np, Pu și Am au proprietăți acide și formează compuși de tipul *uranaților* și *diuranaților*, de exemplu, Na_2UO_4, $Na_2U_2O_7$ (ca și cromul) sau încă $K_4U_2O_8 \cdot 10H_2O$.

Thoriu nu formează astfel de combinații, în schimb formează foarte mulți *acidocomplecși* cu azotați, sulfați, carbonați, oxalați alcalini: $K_2[Th(NO_3)_6]$, $K_4[Th(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ ș.a. Și uraniu formează acidocomplecși dar în măsură mai mică. În plus, ionul de uranil, UO_2^{2+}, ca și oxiionii de Np, Pu și Am, formează complecși solubili, de forma *nitratodioxiuranaților*, $Na[UO_2(NO_3)_3]$, *acetato - dioxiuranaților*, $Na[UO_2(C_2H_3O_2)_3]$, *carbonato - dioxiuranaților* $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 2H_2O$, sau $K(UO_2(SO_4)_2]$, $Na[UO_2(C_2O_4)_2]$.

Caracteristic pentru uranil, UO_2^{2+}, este formarea *carbonato-complecșilor*, deoarece toți derivații de U^{VI} sînt solubili în exces de carbonat de sodiu cu formarea complecșilor $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$ și $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. Soluțiile apoase ale sărurilor de uranil sînt fluorescente ca și sticlele care sînt colorate galben-verzui și conțin săruri de uranil.

25.4.3. Halogenuri

Aceste combinații ale actinidelor 90—96 se obțin în multe trepte de valență. În treptele de valență superioară, stabilitatea lor scade o dată cu creșterea numărului atomic atît al actinidei cît și a halogenului (tabela 92).

Prin topirea halogenurilor de toriu tetravalent cu toriu metalic, rezultă, alături de trihalogenuri și halogenuri de toriu bivalent. De exemplu:

$$2ThX_4 + Th = 2ThX_3 + ThX_2.$$

Tabela 92

Halogenurile actinidelor

Treapta de valență		Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
III,	MX_3	U, Np, Pu, Am, Cm	Th, U, Np, Pu, Am, Cm	Th, U, Np, Pu, Am	Th, U, Np, Pu, Am
IV	MX_4	Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm.	Th, Pa, U, Np, (Pu)	Th, U, Np	Th, U,
V,	MX_5	Pa, U, (Np), Pu (U_2F_9)	Pa, U	(Pa)	(Pa)
VI,	MX_6	U, Np, Pu	U	—	—

Astfel s-au obținut $ThCl_2$, $ThBr_2$ și ThJ_2. Aceste dihalogenuri, ca și trihalogenurilor, se hidrolizează în prezența apei și totodată se oxidează la Th(IV).

Halogenurile actinidelor se pot obține în diferite condiții de lucru, cum ar fi acțiunea directă a halogenurilor asupra elementelor, din unii oxizi cu acizi halogenici ș.a. Halogenurile actinidelor sînt, în general, diferit colorate și hidrolizează cu apa, rezultînd adesea *oxihalogenuri* de forma $\overset{III}{M}OX$, în care X poate fi Cl, Br, J, iar $\overset{III}{M}$ = U, Pu, Am, sau de forma $\overset{VI}{M}O_2X_2$, $\overset{VI}{M}$ = U, Np, Pu, iar X = F, Cl sau încă și $NpOCl_2$.

La încălzire sau în soluții se stabilesc diferite echilibre, între diferite trepte de valență, sau au loc reacții de disproporționare:

$$2MX_5 \rightleftarrows MX_6 + MX_4$$

$$MX_5 + MX_4 \rightleftarrows MX_6 + MX_3$$

$$2MX_4 \rightleftarrows MX_5 + MX_3$$

Halogenurile actinidelor împreună cu halogenurile metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, și mai ales fluorurile, dau diferite *combinații acidocomplexe*. De exemplu: $M_2(ThF_6)$, $Ba(UF_6)$, $K(UF_5)$, $K_3(UF_7)$, $NH_4(NpF_5)$, $Na(PuF_4)$, $Cs_2(PuCl_6)$.

Comportarea chimică a actinidelor grele 96—103 este cu totul analogă lantanidelor corespunzătoare. Valența predominantă este III. Numai la Cm și Bk s-a obținut foarte puține combinații în treapta de valență IV. De aici rezultă că electronii de valență sînt cei trei electroni de pe substraturile $6d^1$, $7s^2$. Din această cauză actinidele grele se diferențiază foarte puțin între ele, ca și lantanidele între ele.

Comportarea chimică a elementelor de după curium nu este suficient de bine cunoscută, deoarece, pînă în prezent, s-au obținut numai cantități extrem de mici. Pentru unele din aceste elemente, cele mai grele, s-au obținut numai cîteva zeci sau sute de atomi și proprietățile lor s-au stabilit prin metoda antrenorilor.

Regula generală a precipitării prin antrenare se poate enunța astfel: *un element radioactiv se precipită dintr-o soluție, în care este conținut în cantități imponderabile, împreună cu o substanță adăugată pentru coprecipitare, în acele condiții în care ar precipita și singur dacă s-ar afla în soluție, în cantități ponderabile.* În plus, se cere ca prin comportarea chimică substanța antrenantă să fie cît mai aproape de cea a elementului radioactiv. Numai atunci aceasta va coprecipita cu reactivul ales, altfel rămîne în soluție. De exemplu berkeliu, care în mod normal există în soluție de Bk^{3+}, poate fi oxidat probabil la treapta de valență patru, Bk^{4+}, care este antrenat la precipitarea Zr^{4+}, cu fosfat alcalin, deci o comportare a berkeliului ca cea a Tb^{4+}, lantanidul corespunzător. În general elementele 98 ... 103 apar în soluții apoase, probabil, numai ca ioni trivalenți, M^{3+}.

De la actinidele naturale, Th și U se cunosc trei serii de dezintegrare radioactivă naturală:

— Seria de dezintegrare a toriului de tip 4n, avînd ca element natural de plecare $^{232}_{90}Th$.

— Seria de dezintegrare a uraniului de tip 4n + 2, plecînd de la elementul natural $^{238}_{92}U$.

— Seria de dezintegrare a actiniului de tip 4n + 3, cu elementul de plecare natural $^{235}_{92}U$.

Tipurile menționate (4n, 4n + 2 și 4n + 3) se deduc din aceea că numerile de masă respective a ^{232}Th, ^{238}U și ^{235}U, sînt divizibile prin 4, la Th (sau sînt multiplii n de 4), iar la ^{238}U și ^{235}U rămîne un rest de 2 unități, respectiv de 3 unități. Deci dintre seriile de dezintegrare radioactivă naturală, lipsește seria de tipul 4n + 1. Această serie s-a descoperit însă printre elementele transuraniene obținute artificial și anume seria plutoniului $^{241}_{94}Pu$.

Seria plutoniului se încheie cu $^{209}_{83}Bi$ stabil. Celelalte serii, se încheie cu plumb stabil.

Lipsa transuranelor din natură se explică prin timpul lor de înjumătățire scurt. Importanța practică a toriului, uraniului și celorlalte actinide, de exemplu plutoniu, este legată astăzi aproape exclusiv de problema energiei atomice, fiind utilizate sub formă metalică sau de oxizi ori carburi (UO_2, UC) drept combustibili nucleari. De remarcat este faptul, că în acest scop UO_2 s-a dovedit mai eficace decît uraniul metalic.

Mai înainte, oxidul de toriu se întrebuința pentru obținerea sitelor de incandescență la lămpile cu petrol sau cu gaz. Aceste site (manșoane) erau formate din țesătură de bumbac sau de mătase impregnate cu o soluție de azotat de toriu și de ceriu și apoi arse. Prin urmare acest fel de manșoane sînt niște schelete de oxizi, conținînd 99,1% ThO_2 și 0,9% CeO_2. Prin încălzire la incandescență, acest schelet fragil de oxizi dă o lumină vie, foarte strălucitoare albă-slab verzuie. Aceste site au fost introduse de Auer von Welsbach, de unde și numele de lumina lui Auer.

BIBLIOGRAFIE

1. Bailar, J. C., *The chemistry of Coordination Compounds*. Reinhold, New York, 1956.
2. Barnard, A. K., *Theoretical Basis of Inorganic chemistry*. McGraw-Hill Publishing Company Limited, New York, 1965.
3. Bersuker J. B şi Ablov, A. V., *Himiceskaea sbeaz b kompleksnîh soedinenieah*. Izdatelstvo „Ştiinţa" Akad. Nayk Moldavskoi SSR, Kişinev, 1962.
4. Cădariu, I., *Chimie fizică*, Vol. I. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
5. Caton, L., *Curs de chimie anorganică*, Vol. II. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963.
6. Coates, G. E., Green, M. L. H., Powell, P. şi Wade, K., *Les bases de la chimie des composés organométalliques*. Gauthier-Villars, Paris, 1970.
7. Cotton A. şi Wilkinson, G., *Advanced Inorganic chemistry*. Interscience Publishers, London, 1966.
8. Cotton, F. A., *Progress in imorganic chemistry*. Interscience Publishers, London, Vol. I...X,
9. Colectiv de autori, *Chimie generală*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
10. Darmois, G., *Le corps solid*. Presses Universitaires de France, Paris, 1955.
11. Day, C., Selbin, J., *Teoretical Inorganic chemistry*. Reinhold, New York, 1962.
12. Durrant, P. J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic chemistry*. London, 1962.
13. Evans, R. C., *Chimie et la structure cristalline*. Masson et C , Paris, 1954.
14. Fischer, E. O. şi Werner, H., *Metal π-Complexes Vol. I Complexes with di- and oligo-olefinic ligands*. Elsevier Publishing Co., London, 1966.
15. Gallais, F., *Chimie minerale théorique et expérimentale*. Masson et Cie, Paris, 1950.
16. Gherghiu, C., *Aspecte noi în sinteza anorganică*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
17. Grecu, I., *Chimie anorganică*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.
18. Grinberg, A. A., *Introducere în chimia combinaţiilor complexe*. Traducere din limba rusă. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1957.
19. Heslop, R. B., Robinson, P. L., *Inorganic chemistry*. Elsevier Publishing Co., London, 1967.
20. Holleman, A. F., Wiberg, Ed. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walterde Gruyterat Co., Berlin, 1956.
21. Ketelaar, J. A. A., *Liaisons et propriétés chimiques*. Dunod, Paris, 1960.
22. Kondratiev, V. N. *Structura atomilor şi moleculelor*. Traducere din limba rusă. Edit. didactică şi pedagogică. Bucureşti, 1967.
23. Macarovici, Const., Gh. şi Petrescu, Al., *Chimie generală*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
24. Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
25. Michel, A, *Phénomènes magnétiques et structure*. Masson et Cie, Paris, 1966.
26. Nekrasov, B. V., *Curs de chimie generală*. Traducere din limba rusă, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1955.
27. Neniţescu, Costin D., *Chimie generală*. Ediţia a doua, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
28. Niac, Gavril, *Chimie fizică*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.

29. Pannetier, Guy, *Chimie générale — atomistique et liaisons chimiques*. Masson et Cie, Paris, 1966.
30. Pauling, Linus, *Chemie, eine Einführung*. Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr. 1956.
31. Pauling, Linus, *Die Natur des chémischen Bindung*. Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr., 1964.
32. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson, Paris, 1957—1963.
33. Phillips, C.S.G. a. Williams, R.J.P., *Inorganic Chemystry, II. Metals*. Clarendon Press, Oxford, 1966
34. Ralea, R. şi Popa-Rang, A., *Chimia şi structura combinaţiilor complexe*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965.
35. Remy, H., *Lerbuch der anorganischen Chemie*, Bd. I. u. II Akademische Verlag, Leipzig, 1955.
36. Ripan, R. şi Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, Vol. I. şi II. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967. şi 1969
37. Oniciu, L şi Zsakó, I., *Chimie fizică*, Vol. II. *Stările de agregare şi termodinamica chimică*. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
38. Schreiter, W., *Metale rare*. Traducere din limba germană, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
39. Spacu, P. şi Brezeanu, M., *Chimia combinaţiilor complexe*. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
40. Trzebiatowski, W., *Lerbuch der anorganischen Chemie*. VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1963.
41. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1962.
42. Werner, A., Pfeiffer, P., *Neure Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Friedr. Vieweg und Sohn Akt.-Ges., Braunschweig, 1923.
43. * * * *Metallurgie der seltenen Metalle und der Spurenmetalle*. VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1964.

Coli de tipar: 25,25

Intreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 247/972—5142

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI – 1972

Lei 18,20